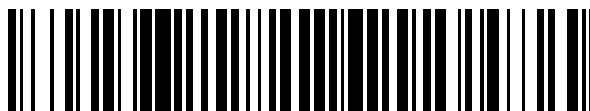


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 486**

51 Int. Cl.:

**C01G 37/00** (2006.01)

**C09C 1/34** (2006.01)

**A61K 8/18** (2006.01)

**C08K 5/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.07.2007** **PCT/US2007/074301**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.01.2008** **WO08014309**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2007** **E 07813334 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018** **EP 2046271**

54 Título: **Pigmentos de efectos especiales**

30 Prioridad:

**25.07.2006 US 820343 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**22.05.2019**

73 Titular/es:

**FERRO CORPORATION (100.0%)**  
**6060 Parkland Boulevard, Mayfield Heights**  
**Ohio 44124, US**

72 Inventor/es:

**SWILER, DANIEL, R.;**  
**NUCCETELLI, GARY, L. y**  
**WEIR, SEAN, T.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

### Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 713 486 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Pigmentos de efectos especiales

5 **Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a pigmentos de efectos especiales. Más particularmente, la presente invención se refiere a pigmentos de efectos especiales basados en óxidos metálicos mixtos, composiciones que contienen pigmentos de efectos especiales basados en óxidos metálicos mixtos y métodos para fabricar los mismos.

**2. Descripción de la técnica relacionada**

15 Los pigmentos de efectos especiales se utilizan en varias aplicaciones que incluyen, por ejemplo, pinturas para automóviles, plásticos y otros recubrimientos y acabados. Muchos de los pigmentos de efecto especial convencionales se basan en escamas delgadas tratadas en su superficie de metales base (por ejemplo, plata y aluminio) o materiales inorgánicos (por ejemplo, mica con capas alternas de materiales de bajo índice de refracción como óxido de titanio y sílice o grafito). Cuando se incorporan en sistemas de aglomerantes o polímeros, las superficies planas de las escamas de pigmentos individuales actúan como espejos microscópicos que reflejan la luz incidente (es decir, reflexión especular), proporcionando una superficie con un acabado metálico brillante en un amplio ángulo de visión.

25 Muchos de los pigmentos de efecto convencional, y particularmente los pigmentos de efecto basados en mica, tienden a ser inherentemente de color claro. En los casos en los que se desea un recubrimiento o un sustrato de color oscuro, el uso de dichos pigmentos de efecto convencional puede hacer que el sustrato parezca más claro de lo deseado o que tenga un aspecto "lavado". Además, la mayoría de los pigmentos de efecto basados en mica tienden a proporcionar un aspecto metálico relativamente consistente en un amplio ángulo de visión. A veces se prefiere un pigmento que se vea metálico en un ángulo de visión más estrecho porque puede proporcionar efectos especiales, como un cambio en el color aparente o el efecto del sustrato, dependiendo del ángulo de visión y/o el ángulo de iluminación.

30 Las investigaciones científicas sobre óxidos metálicos mixtos se conocen a partir de la técnica anterior. Específicamente, la estructura cristalina del óxido de cobre (I) y cromo (III) ha sido objeto de estudio por parte de O.Cottaz y F.Kubel en su artículo en la revista científica de materiales cristalinos ["Zeitschrift für Kristallographie". vol.211. n.º 7, página 482, enero de 1996], con el título "Estructura cristalina del óxido de cobre (I) y cromo (III), 3R-CuCrO<sub>2</sub>. En el " JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY" vol. 77, n.º 1, 1 de noviembre de 1988, páginas 15-25, Marks O. y Günter J.R. analizan la estructura y la micromorfología del óxido de cromo y cobre en vista de su uso conocido como catalizador (catalizador de Adkins), en su artículo "Microscopía electrónica de alta resolución del cromato de cobre y los productos de su descomposición térmica".

40 **Sumario de la invención**

La invención proporciona pigmentos de efectos especiales de óxidos metálicos mixtos que pueden incorporarse en sistemas aglutinantes ópticamente delgados para producir una apariencia de efecto especial que, en algunos casos, es superior a la apariencia de "escamas metálicas" que se puede lograr actualmente utilizando pigmentos de efectos especiales convencionales.

Los pigmentos de efectos especiales de acuerdo con la invención comprenden al menos el 10 % en peso de óxidos metálicos mixtos que exhiben la estructura cristalina de McConnellite. Se pueden incorporar otros elementos metálicos en la estructura cristalina para alterar el efecto de apariencia de los pigmentos.

La presente invención se refiere a una composición que comprende partículas de pigmento sintético de óxido de metal mixto añadidas intencionadamente, en la que al menos el 10 % en peso de las partículas de pigmento sintético de óxido de metal mixto tienen una estructura cristalina de McConnellite que tiene la fórmula  $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}^{3+}\text{O}_2$ , y en la que las partículas que tienen la estructura cristalina de McConnellite que tiene la fórmula  $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}^{3+}\text{O}_2$  tienen una morfología similar a una placa.

Una realización adicional de la invención es un método para fabricar un pigmento que comprende: proporcionar una mezcla de compuestos precursores que comprenden átomos de cobre, átomos de cromo y átomos de oxígeno; y calentar la mezcla para producir el pigmento, en la que el pigmento comprende al menos el 10 % en peso de partículas que tienen una estructura cristalina de McConnellite. Otras realizaciones de la invención incluyen una composición de esmalte de vidrio que comprende un pigmento de óxido de metal mixto añadido intencionadamente que incluye partículas que tienen una estructura cristalina de McConnellite. Una realización adicional es un sustrato revestido con un recubrimiento, en la que el sustrato se selecciona del grupo que consiste en metal, vidrio, esmalte o cerámica, y en la que el recubrimiento comprende, antes de la cocción o el curado, un pigmento de óxido de metal mixto añadido intencionadamente que incluye partículas que tienen una estructura cristalina de McConnellite.

Las anteriores y otras características de la invención se describen a continuación de manera más completa y se señalan particularmente en las reivindicaciones. La siguiente descripción expone en detalle ciertas realizaciones ilustrativas de la invención, siendo éstas, sin embargo, indicativas de algunas de las diversas formas en que se pueden emplear los principios de la presente invención.

5

### Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1A a 1D son micrografías electrónicas de barrido de un pigmento de efecto especial de acuerdo con la invención a 1400X, 2800X, 5600X y 14.000X aumentos, respectivamente.

10 Las Figuras 2A a 2D son micrografías electrónicas de barrido de otro pigmento de efecto especial de acuerdo con la invención a 1400X, 2800X, 5600X y 14.000X aumentos, respectivamente.

Las Figuras 3A a 3D son micrografías electrónicas de barrido de otro pigmento de efecto especial según la invención a 1400X, 2800X, 5600X y 14.000X aumentos, respectivamente.

15 Las Figuras 4A a 4D son micrografías electrónicas de barrido de otro pigmento de efecto especial según la invención a 1400X, 2800X, 5600X y 14.000X aumentos, respectivamente.

Las Figuras 5A a 5D son micrografías electrónicas de barrido de otro pigmento de efecto especial de acuerdo con la invención a 1400X, 2800X, 5600X y 14.000X aumentos, respectivamente.

Las Figuras 6A a 6D son micrografías electrónicas de barrido de otro pigmento de efecto especial de acuerdo con la invención a 1400X, 2800X, 5600X y 14.000X aumentos, respectivamente.

20 La Figura 7 es una fotografía de una tarjeta de prueba de pintura pintada con una formulación de pintura que contiene solo un pigmento de efecto de escama metálica convencional, una formulación de pintura que contiene una mezcla de un pigmento de efecto de escama metálica convencional y un pigmento de efecto especial según la invención, y una formulación de pintura que contiene solo un pigmento de efecto especial de acuerdo con la invención.

25

### Descripción detallada de la invención

Los pigmentos de efecto especial de acuerdo con la presente invención pueden formarse por compuestos precursores de mezcla completamente secos o húmedos que contienen los elementos necesarios para formar un lote de pigmento que comprende cristales que exhiben una estructura cristalina de McConnellite y calcar los compuestos precursores para formar el lote de pigmento. A lo largo de la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, el término "estructura cristalina de McConnellite" pretende referirse a un cristal que es similar al que exhibe el mineral conocido como McConnellite. El mineral de McConnellite se describe generalmente como que tiene la fórmula  $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}^{3+}\text{O}_2$ . En la presente invención, pueden estar presentes en el cristal otros elementos además del cobre, cromo y oxígeno, siempre que el patrón de difracción del pigmento sea sustancialmente similar al patrón de difracción de rayos X de JCPDS atribuido al mineral conocido como McConnellite (por ejemplo, JCPDS 39-0247). En términos generales, los compuestos precursores utilizados para formar el lote de pigmentos comprenderán óxidos metálicos tales como el óxido de cobre (II) y el óxido de cromo (III). Sin embargo, se pueden usar otros compuestos precursores si se pueden descomponer y/o convertir en una especie de óxido en las condiciones de calcinación necesarias para la formación. Se apreciará que puede usarse una amplia variedad de precursores para poner en práctica la invención, y que la selección de precursores no es crítica en sí misma.

30

35

40

Los compuestos precursores son preferiblemente polvos finos, que se mezclan bien en proporciones apropiadas antes de la calcinación. La finura no es crítica, pero se prefieren diámetros de tamaño de partícula promedio de aproximadamente 0,2 micrómetros a aproximadamente 5 micrómetros. Los polvos y precursores de óxido de metal de grado pigmento convencional actualmente disponibles en el mercado generalmente se pueden usar sin molienda adicional antes de la mezcla. La mezcla puede ocurrir en estado seco, o los polvos se pueden mezclar en solución, secar y a continuación moler nuevamente si es necesario para romper cualquier aglomeración de partículas. La mezcla de compuestos precursores se puede calcar para formar el lote de pigmento.

45

50

La calcinación se puede realizar en un crisol refractario convencional, horno u otro dispositivo adecuado. Se apreciará que la calcinación se puede lograr calentando estáticamente el lote, o mediante un método de calcinación dinámica tal como mediante el uso de un calcinador rotatorio. La calcinación suficiente para formar un lote de pigmento de acuerdo con la invención se puede lograr calentando la mezcla de compuestos precursores a una temperatura de aproximadamente 600 °C a aproximadamente 1300 °C. En el método actualmente más preferido de la invención, la calcinación se realiza calentando rápidamente el pigmento de temperatura ambiente a 500 °C en aproximadamente 10 minutos, seguido de calentamiento gradual de la mezcla de compuestos precursores a aproximadamente 900 °C durante un período de 4 horas y a continuación mantener la temperatura a unos 900 °C durante aproximadamente 8 horas. Los expertos en la materia entenderán que se puede usar un amplio intervalo de temperaturas, tiempos y condiciones de calcinación, y que mientras la temperatura y el tiempo utilizados sean suficientes para formar la fase de McConnellite según la presente invención, la temperatura y el tiempo de calcinación no son críticos en sí mismos.

55

60

Una realización de la invención es una composición que comprende partículas de pigmento de óxido de metal mixto añadidas intencionadamente que tienen una estructura cristalina de McConnellite.

65

Una realización adicional de la invención es un método para fabricar un pigmento que comprende: proporcionar una mezcla de compuestos precursores que comprenden átomos de cobre, átomos de cromo y átomos de oxígeno; y calcinar la mezcla para producir el pigmento, en la que el pigmento comprende al menos el 10 % en peso de partículas que tienen una estructura cristalina de McConnellite. Otras realizaciones de la invención incluyen una composición de esmalte de vidrio que comprende un pigmento de óxido de metal mixto añadido intencionadamente que incluye partículas que tienen una estructura cristalina de McConnellite. Una realización adicional es un sustrato recubierto con un recubrimiento, en la que el sustrato se selecciona del grupo que consiste en metal, vidrio, esmalte o cerámica, y en la que el recubrimiento comprende, antes de la cocción o curado, un pigmento de óxido de metal mixto añadido intencionadamente que incluye partículas que tienen una estructura cristalina de McConnellite.

La frase "cocción o curado" se usa para ayudar a distinguir las formas en que los pigmentos de óxido de metal mixto que tienen una estructura cristalina de McConnellite se pueden incorporar en una composición, ya sea como un recubrimiento sobre un sustrato o como un pigmento dispersado en una matriz. Será evidente para los expertos en la técnica cuándo es apropiada la cocción y cuándo es apropiado el curado.

En algunos casos, es innecesario emplear la molienda de alta intensidad de los pigmentos del presente documento después de la calcinación. La desaglomeración de partículas se puede realizar normalmente en una escala de laboratorio presionando el lote de pigmento a través de un tamiz, que a veces se denomina "poda" del pigmento. Mientras que la molienda en un líquido con o sin medios de molienda puede producir un pigmento adecuado, para mantener la estructura en forma de placa de las partículas de pigmento, se prefieren los métodos de procesamiento en seco como la pulverización, la molienda por aire (con o sin clasificación) y la poda.

El pigmento resultante comprende al menos el 10 % en peso de cristales que tienen la estructura cristalina de McConnellite. Los compuestos precursores utilizados para formar el pigmento y el patrón de difracción de cristales del pigmento son similares a las estructuras cristalinas informadas para el McConnellite natural, lo que sugiere que los cristales tienen la estructura cristalina de McConnellite. Es posible, sin embargo, que los cristales tengan una estructura diferente a la de McConnellite.

El pigmento de efecto especial según la invención comprende al menos el 10 % en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente el 50 % en peso de partículas que tienen una estructura cristalina de McConnellite. Preferiblemente, una porción de las partículas de pigmento tiene una forma similar a una placa. Más preferiblemente, casi todas las partículas, preferiblemente al menos aproximadamente el 70 % en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente el 80 % en peso, y más preferiblemente al menos aproximadamente el 90 % en peso del pigmento en el lote de pigmento exhibirán la forma de una placa. La relación de aspecto de las partículas similares a placas será preferiblemente de al menos 2 a 1, más preferiblemente de al menos 4 a 1, y lo más preferiblemente de al menos 10 a 1.

Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que la presencia de otros elementos en los compuestos precursores afecta a las partículas de pigmento resultantes. Por ejemplo, el silicio, que se puede proporcionar como dióxido de silicio, parece ayudar a facilitar la tasa de crecimiento de los cristales planos, en forma de placa. La presencia de haluros alcalinos como el cloruro de sodio en la mezcla de compuestos precursores parece facilitar el crecimiento de cristales tipo placa, probablemente por mecanismos de fase líquida o vapor. También se cree que los materiales alcalinos, como el antimonato de sodio, ayudan en la formación de cristales de tipo placa.

La estructura cristalina de McConnellite normalmente se expresa como que tiene la fórmula  $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}^{3+}\text{O}_2$ . La presencia de átomos de elementos distintos al cobre o cromo en la mezcla de compuestos precursores tiende a producir cristales que tienen atributos de color y/o apariencia alterados, sin afectar adversamente a la estructura tipo placa plana deseada de los cristales en el lote de pigmento. Se cree que la inclusión de otros átomos en los cristales dará como resultado partículas de pigmento que son más claras o más oscuras que los cristales que contienen solo cobre, cromo y oxígeno. Los elementos adicionales adecuados incluyen, por ejemplo, hierro, aluminio, manganeso, antimonio, estaño, titanio, cobalto, níquel, zinc y plata. Otros modificadores incluyen metales alcalinos y alcalinotérreos, semi-metales, tierras raras, metales de transición y elementos no metálicos. Se cree que la inclusión de elementos como el hierro y el manganeso puede contribuir al desarrollo de otras estructuras cristalinas, como Delafossite ( $\text{Cu}^{+1}\text{Fe}^{+3}\text{O}_2$ ) y/o Crednerite ( $\text{Cu}^{+1}\text{Mn}^{+3}\text{O}_2$ ). La inclusión de pequeñas cantidades (por ejemplo, el 1-5 % en peso) de sílice parece tener un efecto significativo en el desarrollo de partículas similares a placas. Las partículas en lotes de pigmentos formados con pequeñas cantidades de sílice tienden a tener una relación de aspecto mucho más alta que las partículas en lotes de pigmentos que se forman sin pequeñas cantidades de sílice.

Un pigmento de efecto especial de acuerdo con la invención comprende un pigmento de óxido metálico mixto que comprende partículas similares a placas que tienen la fórmula  $\text{ABO}_2$ , en la que A es un átomo de metal monovalente y B es un átomo de metal trivalente. El átomo monovalente es cobre y el átomo trivalente es cromo.

Las partículas de pigmento que tienen la estructura cristalina de McConnellite que tiene la fórmula  $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}^{3+}\text{O}_2$  pueden incluir además otros átomos en los cristales. Los átomos adecuados que pueden sustituirse por cobre incluyen, por ejemplo, plata y platino. Los átomos adecuados que pueden sustituirse por cromo incluyen hierro, aluminio y manganeso. Preferiblemente, la relación molar de átomos capaces monovalentes a átomos capaces

- trivalentes es de aproximadamente 1:4 a aproximadamente 4:1, más preferiblemente de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1, y lo más preferiblemente de aproximadamente 1:1,5 a aproximadamente 1,5:1. Se apreciará que para lograr una estructura cristalina que sea la misma que la estructura cristalina de McConnellite, la relación molar de elementos "A" a elementos "B" en la fórmula  $ABO_2$  debe ser esencialmente igual, y debe haber suficientes
- 5 átomos de oxígeno presentes para mantener la neutralidad general de la carga. Además de los metales capaces de estar en estado monovalente y trivalente, un pigmento de acuerdo con la invención puede comprender además átomos de metal capaces de estar en un estado divalente o tetravalente. Se cree que pequeñas cantidades de metales o semimetales divalentes o tetravalentes pueden estar dopados en la estructura y explicados por otras
- 10 sustituciones de valencia alternativas en la estructura, vacantes de oxígeno, vacantes de átomos metálicos o sitios intersticiales. Los elementos que pueden añadirse con estos métodos pueden contener la lista mencionada anteriormente, en concreto, hierro, aluminio, manganeso, antimonio, estaño, titanio, cobalto, níquel, zinc y plata. Otros modificadores pueden incluir metales alcalinos y alcalinotérreos, semimetales, metales de transición y otros elementos no gaseosos no metálicos.
- 15 Los pigmentos de efecto especial de acuerdo con la invención son particularmente adecuados para usar en la formulación de pinturas y otros recubrimientos que exhiben un efecto de escamas metálicas cuando se aplican a sustratos. Se cree que cuando la superficie generalmente en forma de placa plana de las partículas en el lote de pigmento se dispersa de forma aleatoria en un sistema aglutinante, la luz se refleja de las partículas en direcciones aleatorias, lo que proporciona un efecto metálico brillante, también conocido como efecto de "escama metálica" o
- 20 "chispa". Además, cuando se añade a un recubrimiento ópticamente delgado sobre un sustrato coloreado, el grado de ocultación del sustrato se puede cambiar a medida que cambia el ángulo de visión. Este fenómeno se conoce como "flop". En general, la "densidad óptica" es una medida de transparencia, y se define como la fracción de radiación que se dispersa entre un punto y el observador.
- 25 Para una longitud de onda dada, la densidad óptica es una expresión de la transmitancia de un elemento óptico. La densidad óptica se expresa mediante el  $\log_{10}(1/T)$  donde  $T$  es la transmitancia. Por lo tanto, "ópticamente delgado" significa que la atenuación del haz de radiación es baja, o que el porcentaje del haz de radiación incidente transmitido a través de dicho espacio es alto, quizás del 60 % o más, 70 % o más, 80 % o más, o incluso 90 % o más, y por lo tanto la densidad óptica es baja, por ejemplo, del 40 %, 30 %, 20 % o 10 %.
- 30 Para proporcionar más flop y diferencia de color con el cambio de ángulo, el pigmento debe añadirse a una capa relativamente clara en la superficie de un sustrato. A medida que el ángulo de visión cambia, pueden producirse grandes diferencias, se minimiza la reflexión de la superficie espejada microscópica del efecto del pigmento y el color del sustrato es más evidente. Dichos recubrimientos, debido a que no se ocultan completamente, a veces se
- 35 denominan "ópticamente delgados".
- A diferencia de los pigmentos de efecto de escamas metálicas convencionales, los pigmentos de efecto especial de acuerdo con la invención tienden a ser de color más oscuro y, por lo tanto, no iluminan ni lavan los colores de los aglomerantes ópticamente delgados en los que están dispersos, ni el sustrato que cubren. Esto permite la
- 40 preparación de recubrimientos de escamas metálicas de colores más oscuros que los obtenidos con pigmentos de efecto de escamas metálicas convencionales.
- Se apreciará que, dado que los pigmentos de efecto especial de acuerdo con la invención son pigmentos de óxido metálico mixto, dichos pigmentos de efecto especial pueden usarse en aplicaciones en las que se usan pigmentos
- 45 de óxido metálico mixto tradicionales. Por ejemplo, los pigmentos de efecto especial de acuerdo con la invención podrían usarse para proporcionar color o un efecto especial en materiales de vidrio que incluyen generalmente materiales inorgánicos vítreos, tales como vidrios a granel, esmaltes y/o esmaltes de vidrio. Los pigmentos de efecto especial de acuerdo con la invención podrían usarse para colorear un objeto a granel compuesto de una resina orgánica.
- 50 Los pigmentos de efecto especial según la invención probablemente serían adecuados para su uso en la preparación de capas protectoras para prevenir la corrosión de sustratos metálicos. Los pigmentos de efecto especial podrían añadirse a los cementos, emplastos o estucos, ya sea a granel o en tratamientos de superficie, para proporcionar efectos especiales. Los pigmentos de efecto especial según la invención podrían usarse para
- 55 producir y tintas, particularmente tintas que dan un aspecto metálico. Debido a la morfología de placa plana de los pigmentos de efecto especial de acuerdo con la invención, los pigmentos probablemente serían útiles para proporcionar protección mecánica a la superficie de los objetos, o como lubricantes.
- Otros usos potenciales de los pigmentos de efectos especiales podrían ser como sustratos de almacenamiento de
- 60 datos, como acopladores para radiación de microondas y como absorbentes para radiación electromagnética. Por consiguiente, una realización de la invención es un método para absorber radiación electromagnética que comprende: aplicar a un sustrato una formulación que comprende, antes de cocer o curar, una mezcla que comprende partículas de un óxido de metal mixto calcinado que comprende cobre y cromo, cocer o curar la mezcla para producir un recubrimiento de pigmento en el sustrato, y exponer el recubrimiento de pigmento a la radiación
- 65 electromagnética. En una realización preferida, el método implica que el recubrimiento de pigmento absorba radiación que tiene una longitud de onda más corta que 400 nm, y en una realización más preferida, el método

implica que el recubrimiento de pigmento absorba radiación ultravioleta.

Los pigmentos han sido probados para su utilidad en aplicaciones de marcado por láser y parecen ser adecuados para dicho uso. Al variar la intensidad y el tiempo de irradiación con la energía del láser, es posible producir diferentes marcas de colores que varían en color desde la plata al bronce al negro.

El pigmento de efecto especial según la invención podría tratarse adicionalmente (por ejemplo, recubrirse con un metal como plata o aluminio) para producir un acabado total o parcial similar al espejo en las partículas de pigmento individuales, si se desea. Además, el pigmento podría recubrirse con una o más capas transparentes o semitransparentes de diferente índice de refracción para producir una capa de interferencia en las partículas de pigmento individuales.

Las aplicaciones para los pigmentos y recubrimientos en este documento incluyen componentes electrónicos que comprenden un recubrimiento cocido o curado, donde el recubrimiento comprende, antes de la cocción o el curado, cualquier composición de pigmento descrita en el presente documento. Se puede usar un semiconductor que comprende cualquier pigmento de óxido de metal mixto en el presente documento en una célula solar. El óxido de metal mixto semiconductor incluirá al menos un átomo dopante, preferiblemente no mayor que aproximadamente el 1 % en moles de un dopante, y tendrá una estructura cristalina de McConnellite. Otras aplicaciones incluyen sustratos metálicos revestidos, donde, antes de la cocción o el curado, el recubrimiento comprende un sistema aglutinante y un pigmento dispersado en el sistema aglutinante, en el que el pigmento comprende partículas que tienen una estructura cristalina de McConnellite. Los sustratos metálicos, incluidos los paneles de carrocerías de automóviles, pueden recubrirse con composiciones, como pinturas, incluyendo pigmentos que comprenden partículas que tienen una estructura cristalina de McConnellite. Los pigmentos de óxido de metal mixto que tienen una estructura cristalina de McConnellite también pueden usarse para moldear recubrimientos útiles en el blindaje de radiofrecuencia.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la invención sin limitarla de ninguna manera. Todas las materias primas a las que se hace referencia en los ejemplos son polvos convencionales de grado de pigmento, a menos que se indique lo contrario.

#### Ejemplo 1

Los Pigmentos de Efecto Especial (PEE) 1 a 6 se prepararon por separado mezclando las cantidades de los ingredientes mostrados en la Tabla 1 a continuación en un mezclador de alta intensidad y a continuación calentando la mezcla resultante en un horno de 500 °C a 900 °C en 4 horas y a continuación manteniendo la temperatura a 900 °C durante 8 horas.

Tabla 1

| Ingrediente                    | PEE 1  | PEE 2  | PEE 3  | PEE 4  | PEE 5  | PEE 6  |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Óxido de cobre (II)            | 51,1 g | 51,1 g | 51,1 g | 51,1 g | 51,1 g | 51,1 g |
| Óxido de cromo (III)           | 48,9 g | 48,9 g | 48,9 g | 48,9 g | 48,9 g | 48,9 g |
| AEROSIL <sup>1</sup>           | --     | 3,0 g  | 3,0 g  | 3,0 g  | 3,0 g  | 3,0 g  |
| Cloruro de sodio               | --     | --     | 2,0 g  | --     | 2,0 g  | 2,0 g  |
| Antimonato de sodio            | --     | --     | --     | 2,0 g  | 2,0 g  | 2,0 g  |
| Pigmento Cu-Mn-Fe <sup>2</sup> | --     | --     | --     | --     | --     | 3,0 g  |

<sup>1</sup> AEROSIL es una sílice pirógena disponible en Degussa AG de Dusseldorf, Alemania; <sup>2</sup> El pigmento Cu-Mn-Fe es un pigmento de metal mixto a base de hierro, manganeso y cobre, disponible en Ferro Corporation de Cleveland, Ohio, bajo la designación comercial F-6331-2.

Después del calentamiento, los pigmentos se retiraron del horno y se dejaron enfriar. Todos los pigmentos exhibieron un brillo metálico de color plateado. Las aglomeraciones de partículas se descomponen presionando los pigmentos a través de un tamiz de 28 mallas.

#### Ejemplo 2

Se prepararon tres formulaciones de pintura para comparar las diferencias en apariencia obtenidas entre un pigmento de efecto especial de acuerdo con la invención y un pigmento de escamas metálicas convencional. La composición de las formulaciones de pintura no es conocida por los solicitantes, y se cree que es propiedad del posible cliente que preparó las formulaciones de acuerdo con los términos de un acuerdo de confidencialidad. Los solicitantes creen que se utilizaron tres bases de pintura violeta idénticas para preparar las formulaciones de pintura. En la primera formulación de pintura, se mezcló el 3 % en peso de un pigmento de "escama metálica" a base de

mica convencional en la base de pintura violeta. En la segunda formulación de pintura, el 1,5 % en peso del mismo pigmento de "escama metálica" a base de mica convencional utilizado en la primera formulación de pintura y el 1,5 % en peso de PEE 6 del Ejemplo 1 se mezclaron en la base de pintura violeta. En la tercera formulación de pintura, se mezcló el 3,0 % en peso de PEE 6 del Ejemplo 1 en la base de pintura violeta.

5 Las tres formulaciones de pintura se aplicaron mediante pulverización a porciones separadas de una tarjeta de prueba de papel que incluía un área blanca y un área negra. La Fig. 7 es una fotografía en color de una parte de la tarjeta de prueba pintada. Los bloques marcados con 7A y 7B muestran la primera formulación de pintura que  
10 contiene el pigmento convencional a base de mica en las áreas blanca y negra de la tarjeta de prueba, respectivamente. Los bloques marcados con 7C y 7D muestran la segunda formulación de pintura que contiene la mezcla 1:1 del pigmento convencional a base de mica y el PEE 6 en las áreas blanca y negra de la tarjeta de prueba, respectivamente. Y, los bloques marcados con 7E y 7F muestran la tercera formulación de pintura que contiene el PEE 6 en las áreas blanca y negra de la tarjeta de prueba, respectivamente.

15 La Fig. 7 muestra que el PEE 6 no hace que la base de pintura violeta se vuelva de color más claro. En otras palabras, el color no se aclara. El examen de la tarjeta de prueba en diversas condiciones de iluminación reveló que la tercera formulación de pintura que contenía PEE 6 exhibió un aspecto de "escamas metálicas" consistente y más agradable estéticamente en un intervalo más amplio de ángulos de visión y condiciones de iluminación que la  
20 primera formulación de pintura que contiene el pigmento de efectos especiales a base de mica.

La invención en sus aspectos más amplios no se limita a los detalles específicos y ejemplos ilustrativos mostrados y descritos en este documento.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende partículas de pigmento sintético de óxido de metal mixto añadidas intencionadamente, en la que al menos el 10 % en peso de las partículas de pigmento sintético de óxido de metal mixto tienen una estructura cristalina de McConnellite que tiene la fórmula  $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}^{3+}\text{O}_2$ , y en la que las partículas que tienen la estructura cristalina de McConnellite que tiene la fórmula  $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}^{3+}\text{O}_2$  tienen una morfología similar a una placa.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que las partículas de pigmento sintético de óxido de metal mixto que tienen la estructura cristalina de McConnellite que tiene la fórmula  $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}^{3+}\text{O}_2$  se obtienen calcinando una mezcla de compuestos precursores que comprenden átomos de cobre, átomos de cromo y átomos de oxígeno a una temperatura de 600 °C a 1300 °C.
3. La composición de la reivindicación 1, en la que al menos el 50 % en peso de las partículas de pigmento sintético de óxido de metal mixto tienen la estructura cristalina de McConnellite que tiene la fórmula  $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}^{3+}\text{O}_2$ .
4. La composición de la reivindicación 1, en la que al menos el 90 % en peso de las partículas de pigmento sintético de óxido de metal tienen una morfología similar a una placa.
5. La composición de la reivindicación 1, en la que las partículas de pigmento sintético de óxido de metal mixto que tienen la estructura cristalina de McConnellite que tiene la fórmula  $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}^{3+}\text{O}_2$  tienen una relación de aspecto mayor que 2:1.
6. La composición de la reivindicación 1, en la que las partículas de pigmento sintético de óxido de metal mixto que tienen la estructura cristalina de McConnellite que tiene la fórmula  $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}^{3+}\text{O}_2$  incluyen además otros átomos en los cristales, que pueden seleccionarse del grupo que consiste en hierro, aluminio, manganeso, antimonio, estaño, titanio, cobalto, níquel, zinc y plata, metales alcalinos y alcalinotérreos, semi-metales, tierras raras, metales de transición y elementos no metálicos y sílice.
7. La composición de la reivindicación 6, en la que las partículas de pigmento sintético de óxido de metal mixto comprenden además átomos de elementos divalentes, elementos tetravalentes o combinaciones de los mismos.
8. La composición de la reivindicación 1, en la que las partículas de pigmento sintético de óxido de metal mixto están recubiertas de un material seleccionado del grupo que consiste en metal de plata, metal de aluminio, un recubrimiento transparente que tiene un índice de refracción diferente al de las partículas sintéticas de óxido de metal mixto, un recubrimiento translúcido que tiene un índice de refracción diferente al de las partículas sintéticas de óxido de metal mixto, y combinaciones de las mismas.
9. Una formulación que comprende la composición de la reivindicación 1, dispersa en un sistema aglutinante.
10. La composición de la reivindicación 1 en forma de una composición inorgánica vítrea.
11. La composición de la reivindicación 10, en la que las partículas de pigmento sintético de óxido de metal mixto están dispersas por toda la composición.
12. Uso de la composición de la reivindicación 1 como recubrimiento para un sustrato, en donde el sustrato se selecciona del grupo que consiste en metal, vidrio, esmalte o cerámica.
13. Un método para hacer un pigmento que comprende:
  - proporcionar una mezcla de compuestos precursores que comprenden polvos de óxido de cobre (II) y óxido de cromo (III); y calcinar la mezcla para producir el pigmento,
  - en donde el pigmento comprende al menos el 10 % en peso de partículas que tienen una estructura cristalina de McConnellite que tiene la fórmula  $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}^{3+}\text{O}_2$ .
14. El método de la reivindicación 13, en el que la mezcla de compuestos precursores comprende además átomos de silicio.
15. El método de la reivindicación 13, en el que la mezcla de compuestos precursores comprende además un compuesto de haluro alcalino.

FIG. 1A

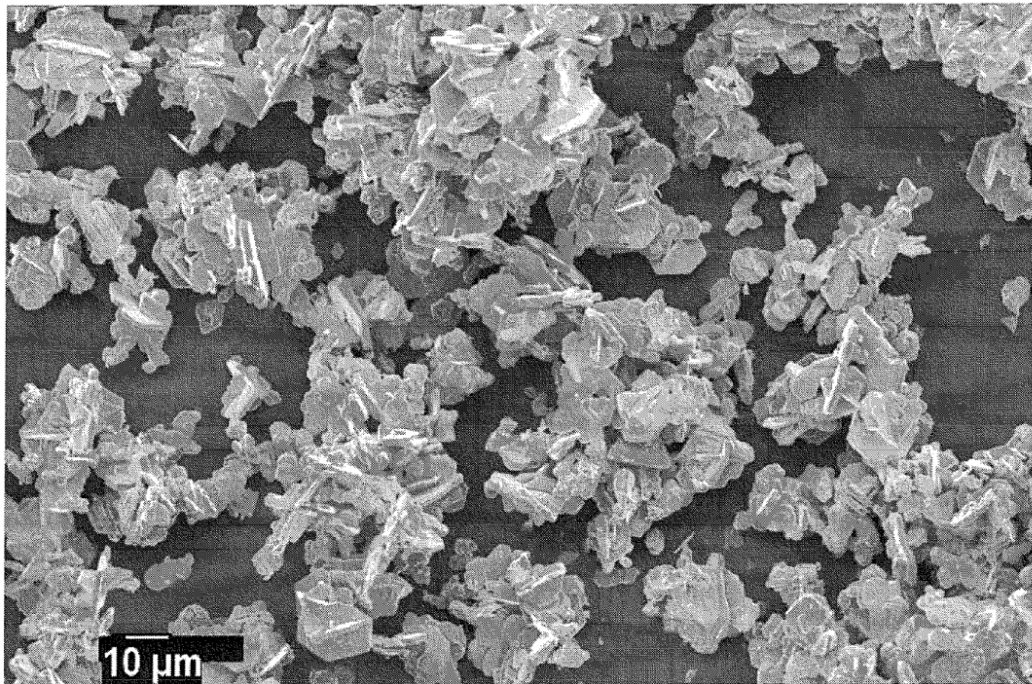


FIG 1B

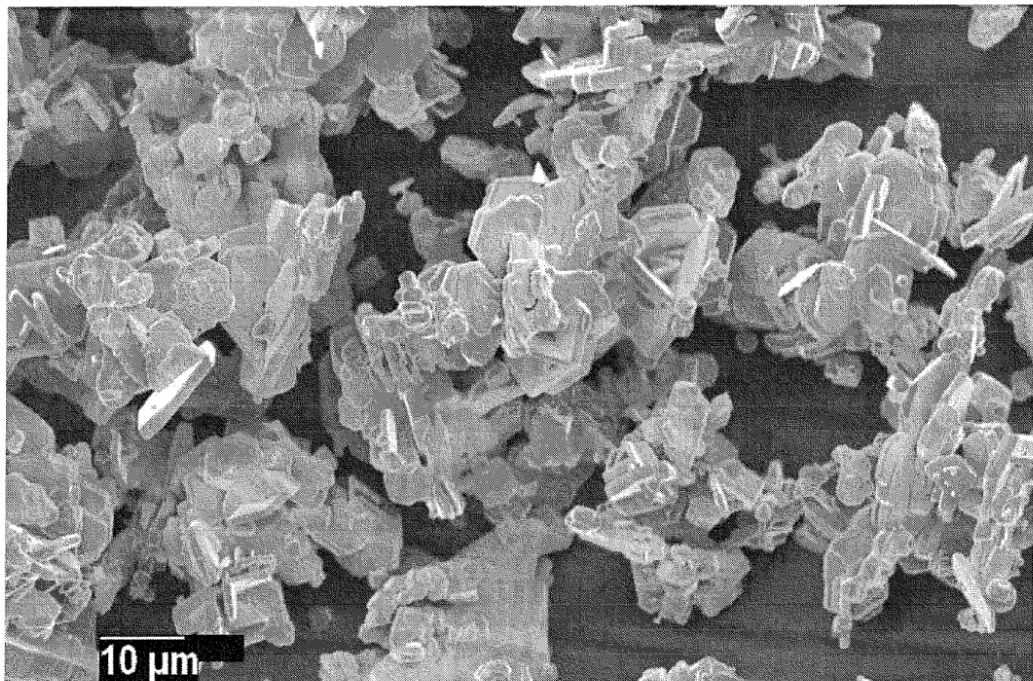


FIG 1C

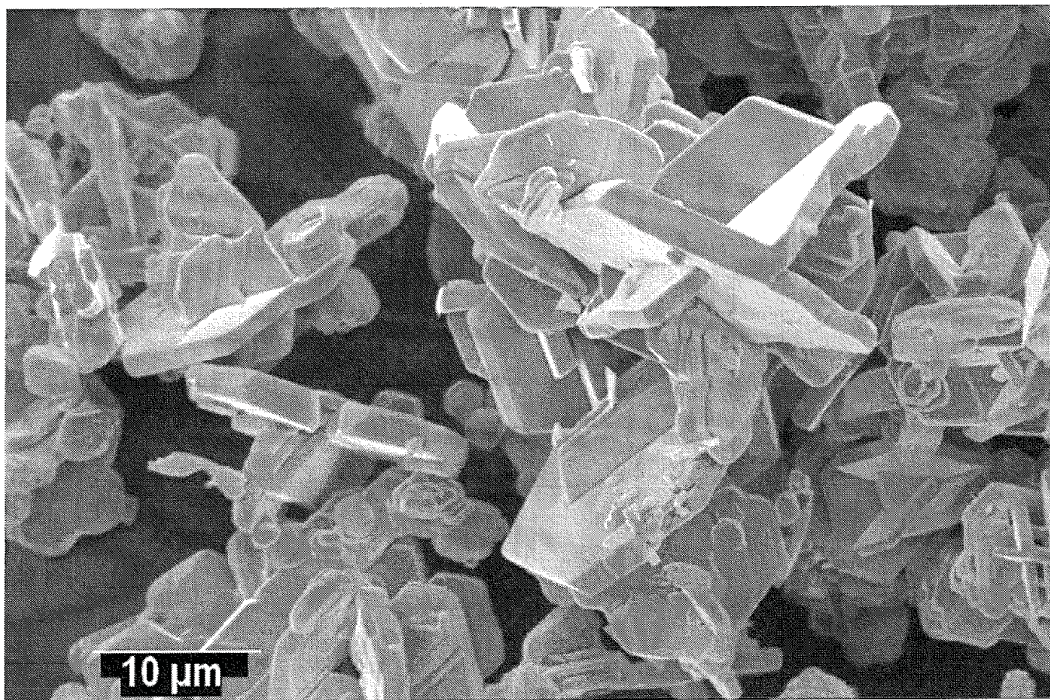


FIG 1D

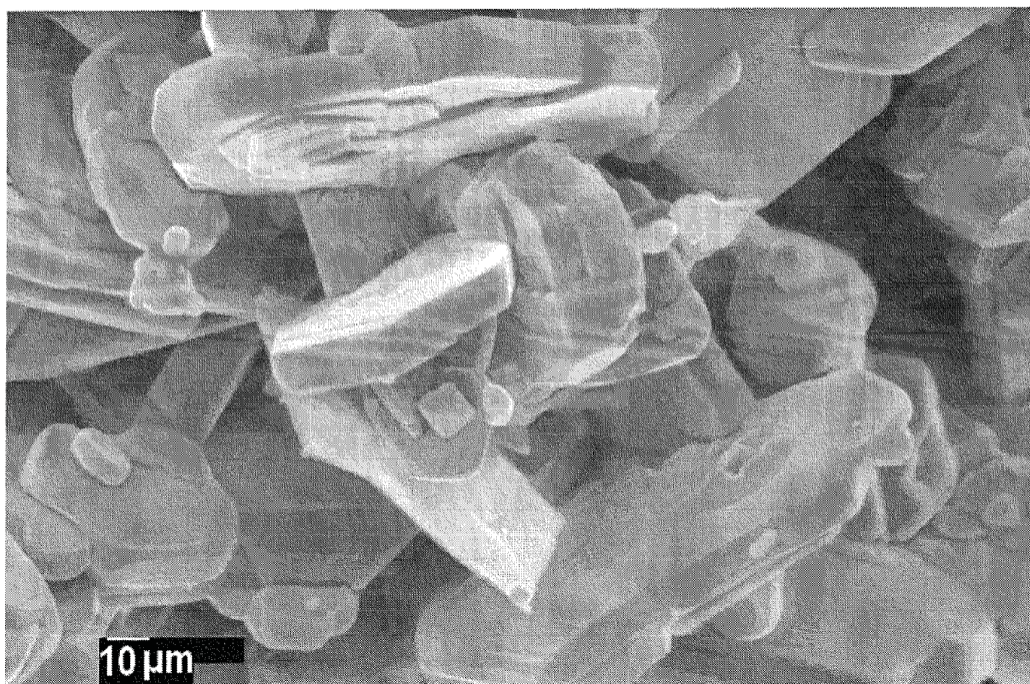


FIG. 2A

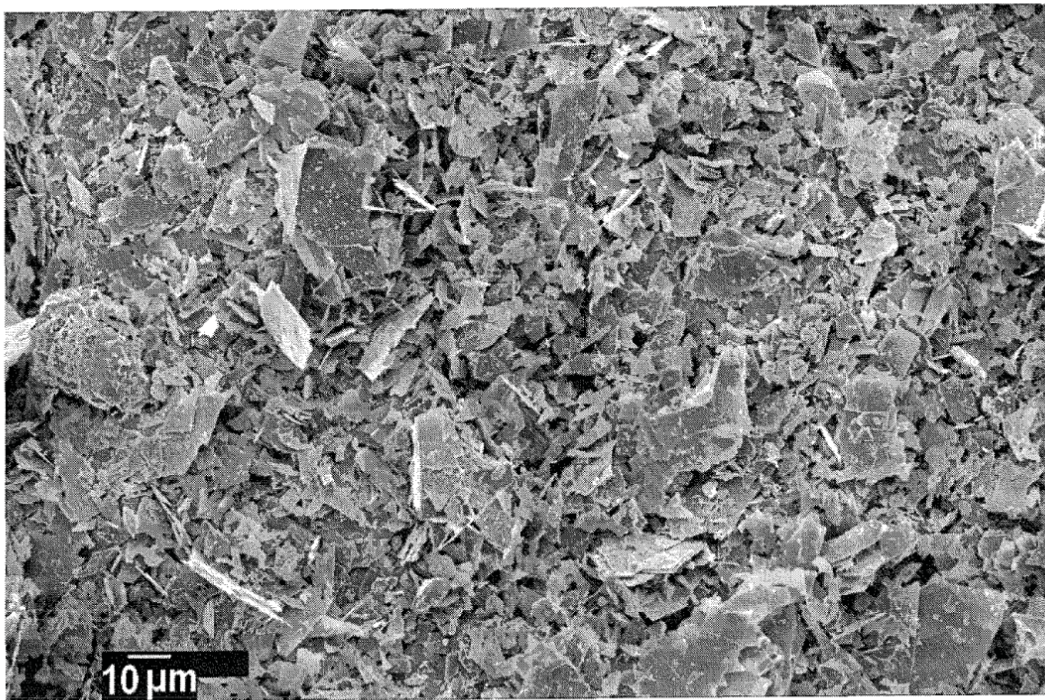


FIG. 2B

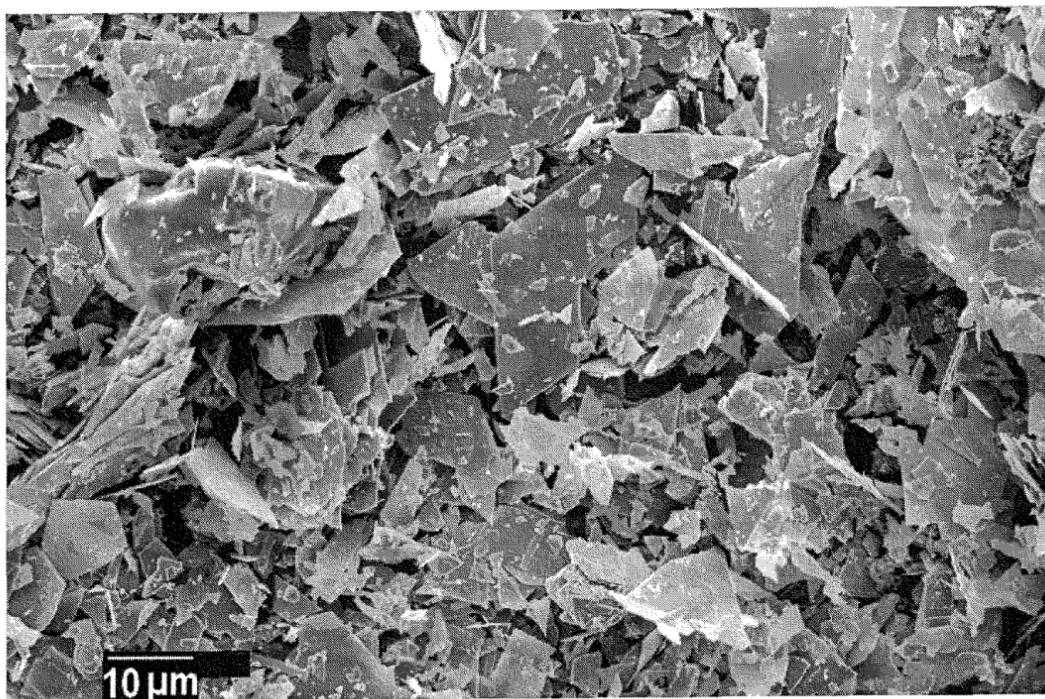


FIG. 2C

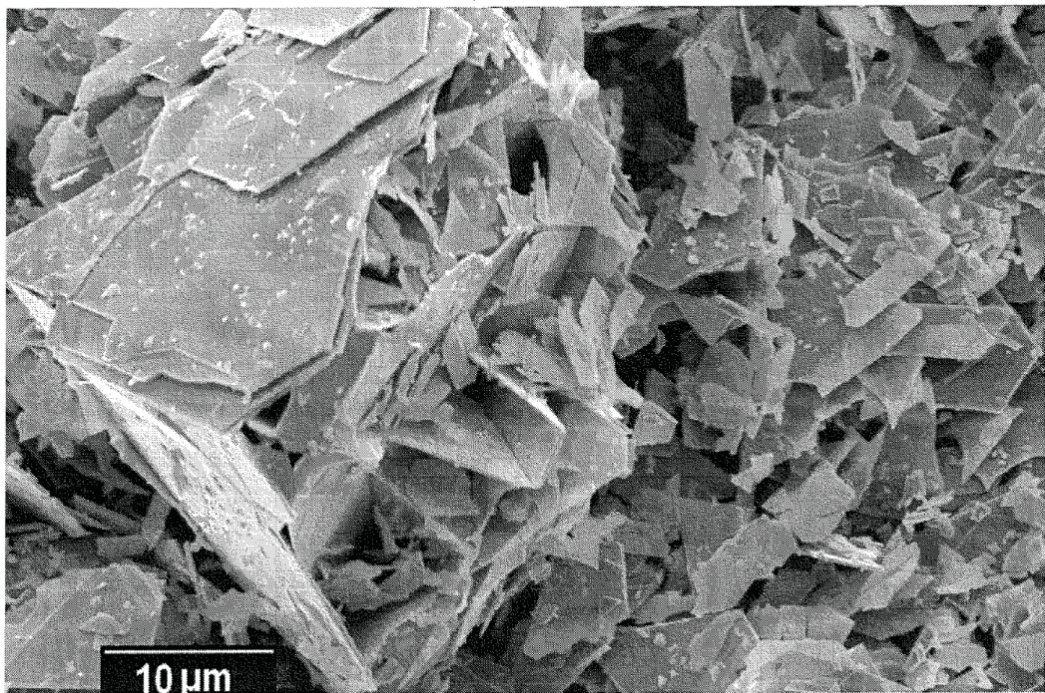


FIG. 2D

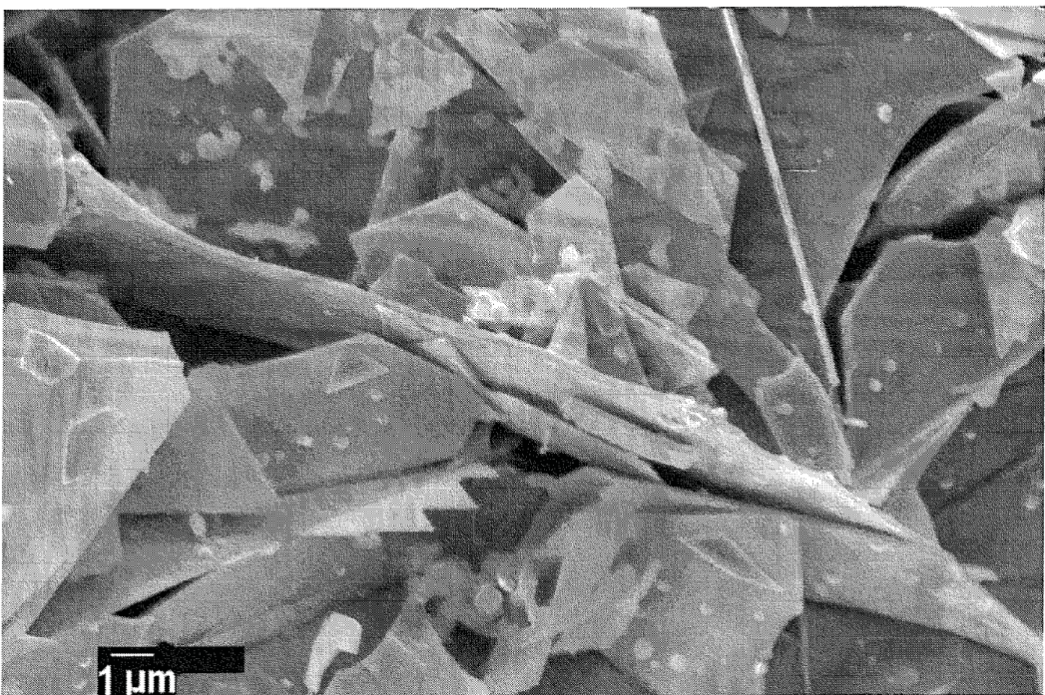


FIG. 3A

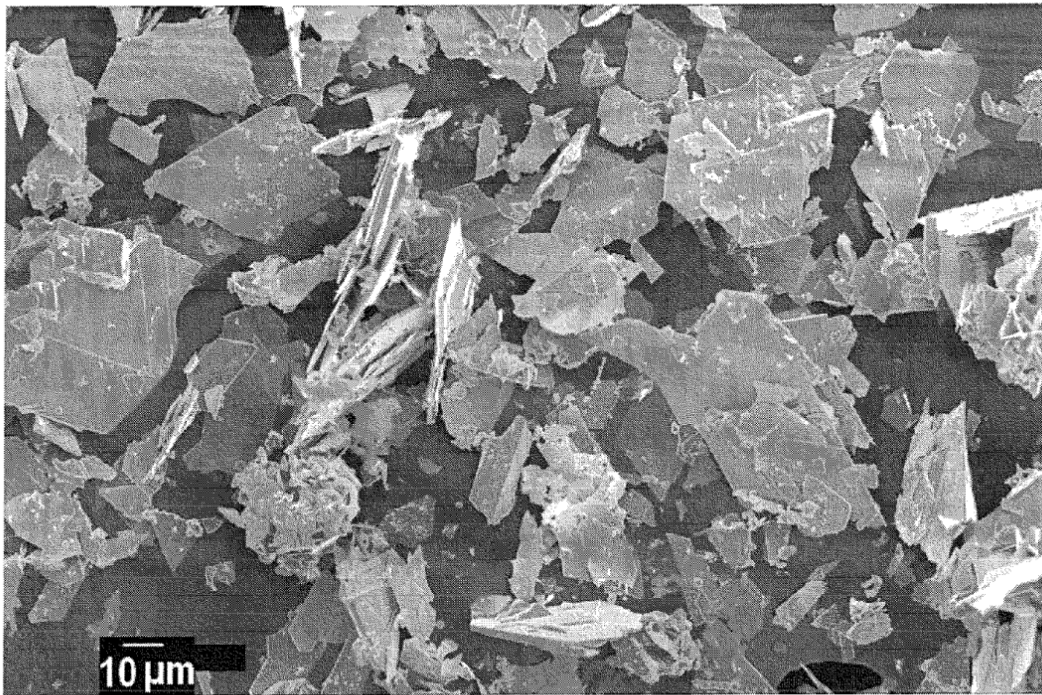


FIG. 3B

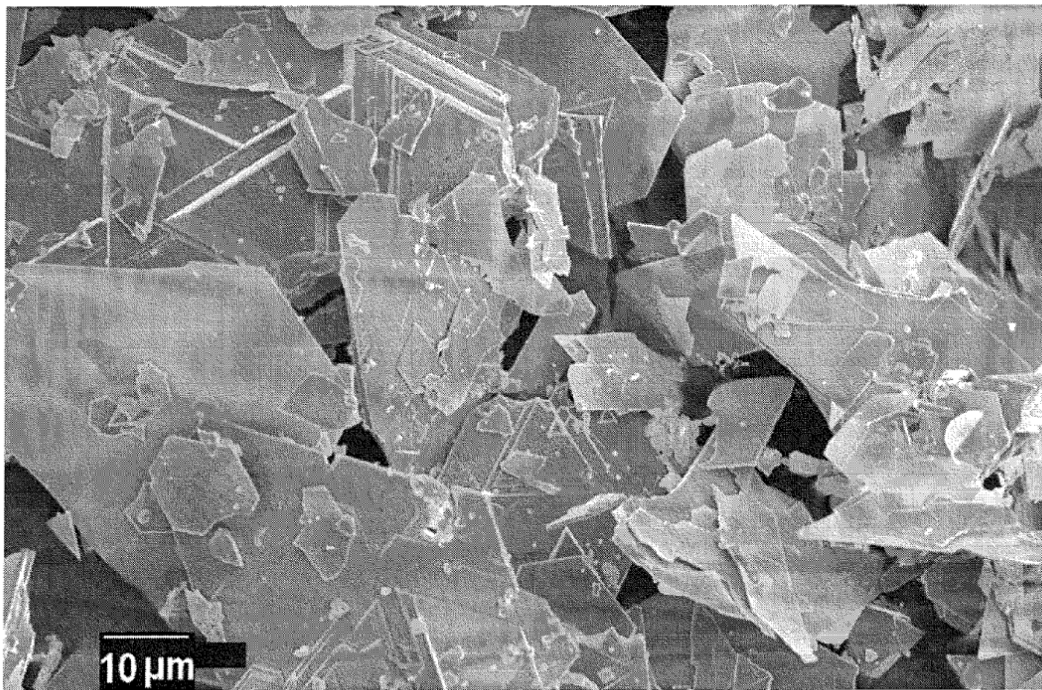


FIG. 3C

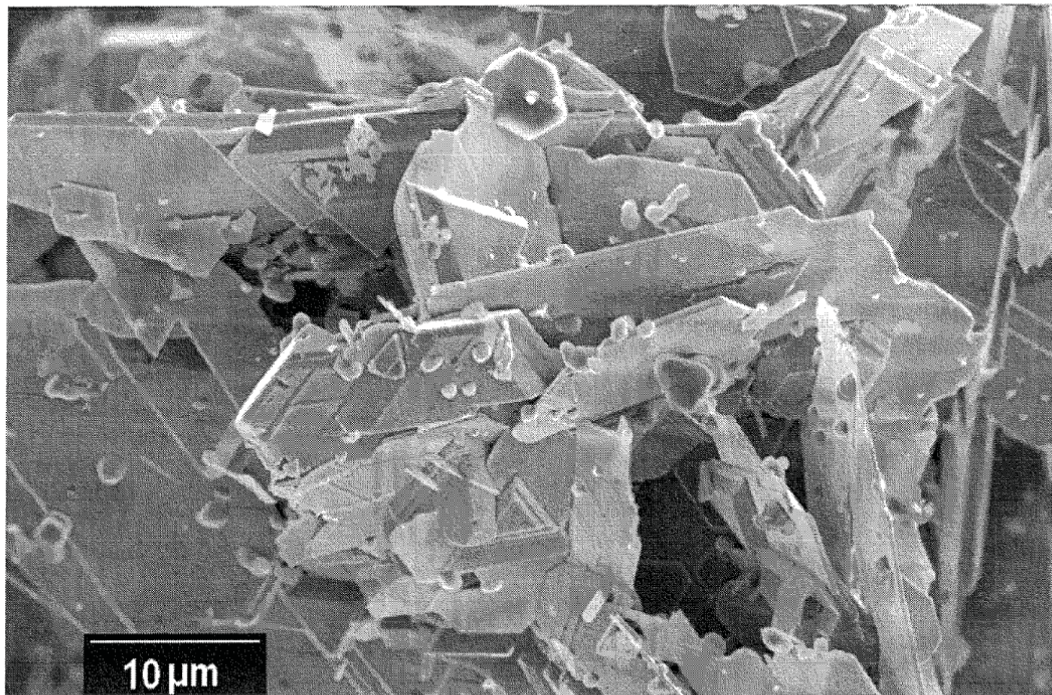


FIG. 3D

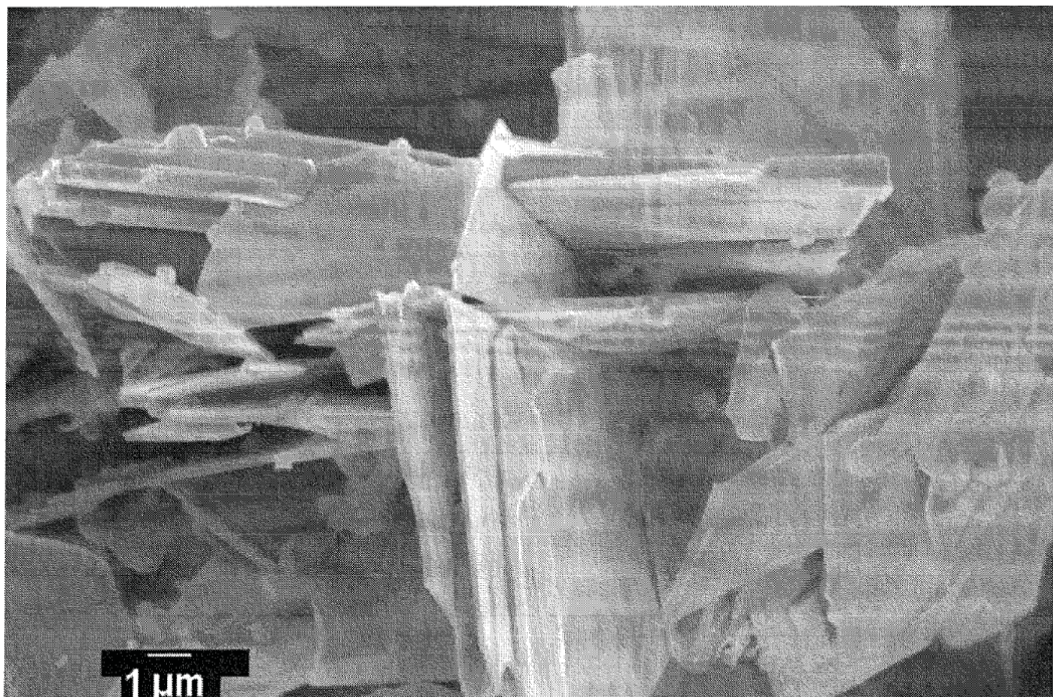


FIG. 4A

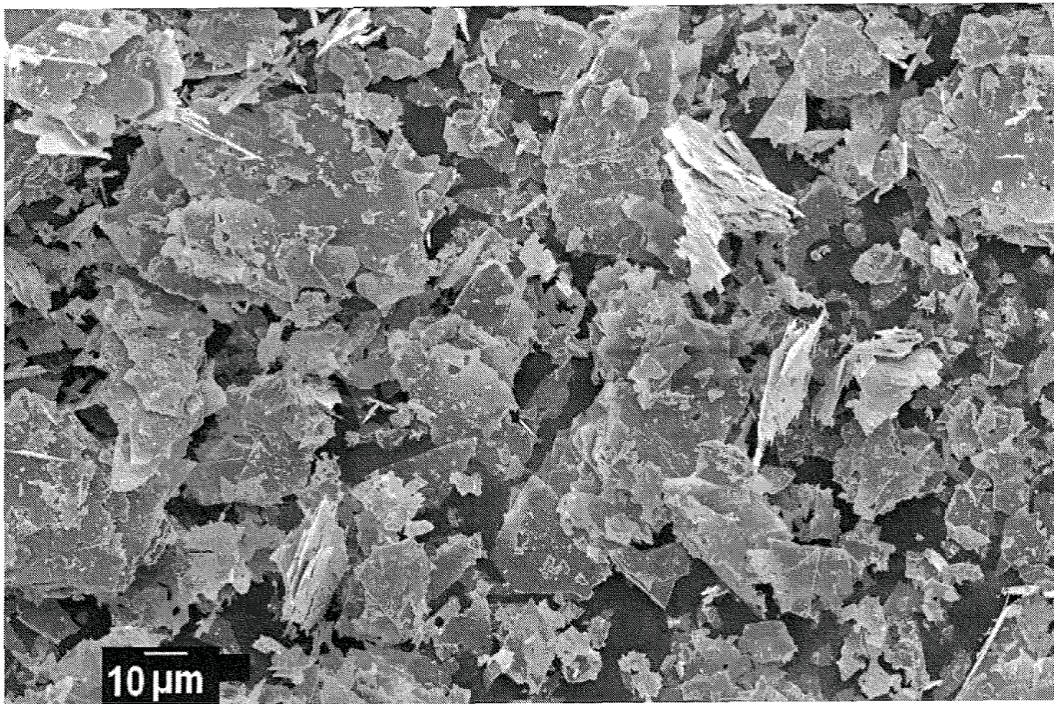


FIG. 4B

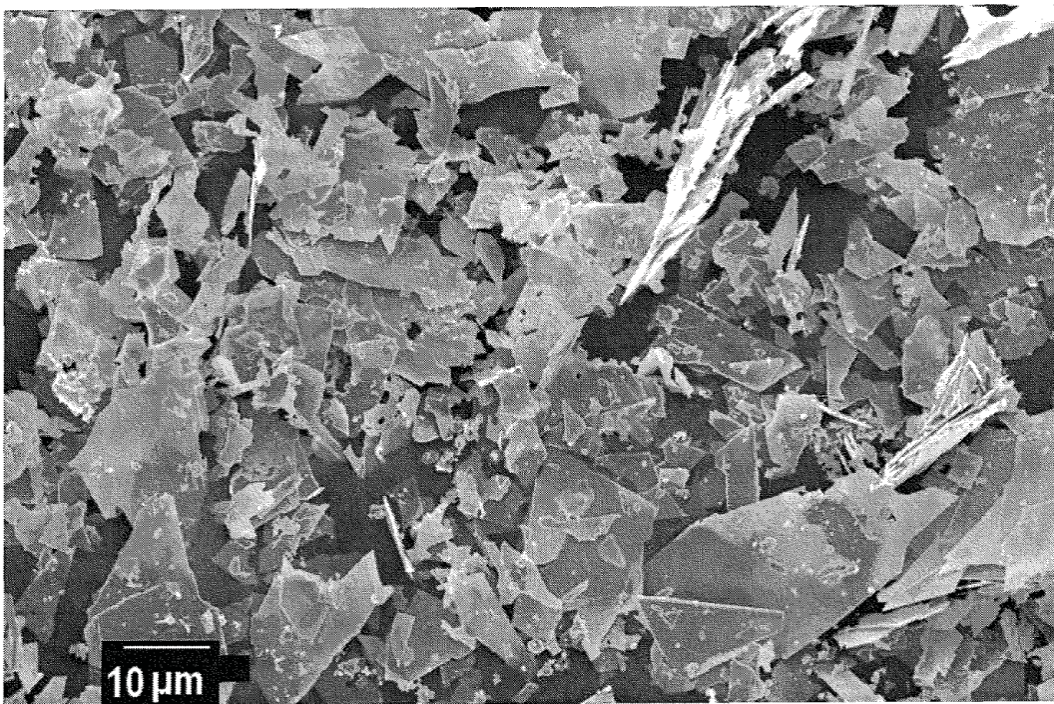


FIG. 4C

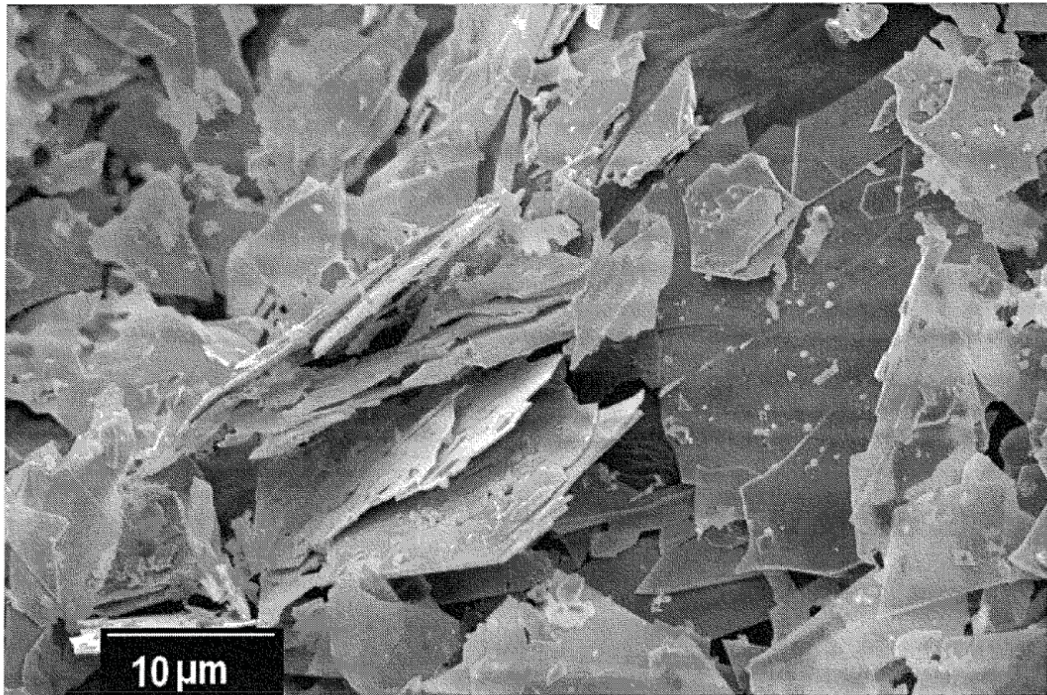


FIG. 4D

