

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 181**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2014** **E 14199130 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019** **EP 3034563**

54 Título: **Pigmento de efecto de color con alto croma y alta brillantez, procedimiento para su preparación y uso del mismo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**02.10.2019**

73 Titular/es:

**ECKART GMBH (100.0%)  
Güntersthal 4  
91235 Hartenstein, DE**

72 Inventor/es:

**GRÜNER, MICHAEL;  
KAUPP, GÜNTER y  
SCHNEIDER, RALPH**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 726 181 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

Pigmento de efecto de color con alto croma y alta brillantez, procedimiento para su preparación y uso del mismo

La presente invención se refiere a un pigmento de efecto dorado que comprende un sustrato en forma de plaquitas no metálico y un recubrimiento aplicado encima, comprendiendo el recubrimiento al menos un estrato espaciador, a un procedimiento para su preparación, así como al uso del mismo.

Los pigmentos multicapa, que, basándose en un sustrato en forma de plaquitas no metálico, comprenden al menos una secuencia de capas de alternativamente alta, baja y alta refracción, se conocen, por ejemplo, por los documentos EP 1 572 812 A1, EP 1 213 330 A1, EP 1 025 168 B2, EP 1 621 585 A2, EP 0 948 572 A1, EP 0 950 693 A1, EP 1 306 412 A1, EP 1 587 881 A2, EP 2 632 988 A1 o EP 1 474 486 A2. Dependiendo del espesor de capa óptico de la capa de baja refracción, los pigmentos multicapa pueden presentar, según el ángulo de visión, un gran cambio de color, tal como se describe, por ejemplo, en los documentos EP 1 375 601 A1, EP 1 281 732 A1, EP 0 753 545 A2, US 2004/0003758 A1. Todas las solicitudes enumeradas anteriormente quieren decir que en la secuencia de capas está presente una capa de baja refracción de un óxido de metal de baja refracción, tal como, por ejemplo, óxido de silicio.

En comparación con los pigmentos de efecto con solo una única primera capa idéntica, los pigmentos multicapa se caracterizan por un mayor brillo y, dado el caso, por una mayor croma; en este sentido, evidentemente, se presuponen el mismo sustrato y el mismo tamaño de partícula.

En particular, el documento EP 1 306 412 A1 revela un pigmento multicapa que presenta una estructura de capas que comprende dos capas de alta refracción (A) y (B), seguidas de una capa de baja refracción (C) así como una cuarta capa incolora de alta refracción (D). No obstante, el documento EP 1 306 412 A1 no revela ninguna estructura de capas adecuada para la configuración de un estrato espaciador.

El documento EP 1 029 900 A1 revela pigmentos que están recubiertos con (A) un recubrimiento de pseudobrookita de alta refracción que consta de una mezcla de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la relación 10:1 a 1:3 y, opcionalmente, uno o varios óxidos de metal en cantidades de  $\leq 20\%$  en peso con respecto a la capa (A), (B) un recubrimiento incoloro con un índice de refracción  $n \leq 1,8$ , así como, opcionalmente, una capa protectora exterior. La solicitud no contiene ninguna indicación acerca de un estrato espaciador dentro de o entre las capas (A) y (B).

El documento EP 1 230 308 A1 revela pigmentos que presentan al menos dos secuencias de capa de (A) un recubrimiento incoloro con un índice de refracción  $n \leq 1,8$ , (B) un recubrimiento de pseudobrookita de alta refracción que consta de una mezcla de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la relación 1:0,1 a 1:5 y, opcionalmente, uno o varios óxidos de metal en cantidades de  $\leq 20\%$  en peso con respecto a la capa (B), y, opcionalmente, (C) una capa protectora exterior. Del documento EP 1 230 308 A1 no se deduce ninguna indicación acerca de un estrato espaciador dentro de o entre las capas (A) y (B).

El documento EP 1 230 310 A1 revela pigmentos que comprenden una secuencia de capas de (A) un recubrimiento de alta refracción que consta de una mezcla de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la relación 1:0,1 a 1:5 y, opcionalmente, uno o varios óxidos de metal en cantidades de  $\leq 20\%$  en peso con respecto a la capa (A), (B) un recubrimiento incoloro con un índice de refracción  $n \leq 1,8$ , (C) un recubrimiento incoloro con un índice de refracción  $n > 1,8$ , (D) un recubrimiento absorbente con un índice de refracción  $n > 1,8$  y, opcionalmente, (E) una capa protectora exterior. En el documento EP 1 230 310 A1 no está descrito un estrato espaciador dentro de o entre las capas anteriormente mencionadas.

El documento WO 2014/094993 A1 revela pigmentos de interferencia a base de sustratos en forma de plaquitas recubiertos múltiples veces, que presentan sobre la superficie del sustrato una secuencia de capas de (A0) opcionalmente una capa de  $\text{TiO}_2$ , (A) un recubrimiento que consta de una mezcla de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que puede estar dopado, dado el caso, con uno o varios óxidos adicionales, (B) una capa de  $\text{SnO}_2$ , (C) un recubrimiento absorbente de alta refracción en el intervalo de longitud de onda visible y, opcionalmente, (D) una capa protectora exterior. En la capa (A) y/o (C), la relación de mezcla de  $\text{TiO}_2$  respecto a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  asciende preferentemente de 10:1 a 1:3. Para aumentar la intensidad del color de la capa (A) y/o de la capa (C), a la mezcla de  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  pueden adicionarse mezclando uno o varios óxidos, tales como, por ejemplo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ . El documento WO 2014/094993 A1 no revela ningún estrato espaciador dentro de o entre las capas descritas anteriormente.

El documento CN 101289580 A describe la producción de pigmentos dorados con gran color de interferencia, debiendo causar los pigmentos la impresión de oro de 24K. En este sentido, se suspende en agua un sustrato de mica y, para cubrir con una primera capa, se añade una solución de  $\text{TiCl}_4$ , para cubrir con una segunda capa, se añade una solución de  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{TiCl}_4$ , para cubrir con una tercera capa, se añade una solución de  $\text{SnO}_2$ , y para cubrir con una cuarta capa, se añade una solución de  $\text{TiCl}_4$ . Tras la filtración y el lavado, el pigmento se seca de 120 a 200 °C y se calcina a 820 °C. El documento CN 101289580 A no contiene ninguna indicación acerca de un estrato espaciador en el recubrimiento.

El documento EP 1 422 268 A2 revela un pigmento con estructura multicapa, presentando este pigmento dos o más capas de óxido de metal, seleccionándose el al menos un (ion de) metal de la capa de óxido de metal del grupo que consta de cerio, estaño, titanio, hierro, zinc y circonio. La finalidad de esta solicitud son pigmentos altamente cromáticos y altamente brillantes, que presentan en su recubrimiento el menor número posible de poros y los poros

más pequeños posibles. De acuerdo con el documento EP 1 422 268 A2, un escaso volumen de poros debería garantizar un recubrimiento de alta calidad óptica.

5 El documento US 3.711.308 revela pigmentos nacarados dorados, que recubrimiento un recubrimiento en primer lugar de  $\text{TiO}_2$ , a continuación una capa mixta de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , así como posteriormente de nuevo  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, los espesores de capa de esta capa mixta y de la última capa de  $\text{TiO}_2$  se indican para pigmentos nacarados dorados por debajo de 60 nm. Además, los pigmentos de efecto de este tipo no son capaces de configurar ningún estrato espaciador.

10 El objetivo de la presente invención era poner a disposición un pigmento dorado altamente cromático con alto brillo y alto poder cubriente, que ópticamente no puede diferenciarse del oro auténtico, presenta una alta estabilidad mecánica y una alta estabilidad a las sustancias químicas, y simultáneamente puede prepararse de modo sencillo con escaso empleo de material.

Este objetivo se resuelve al proporcionar un pigmento de efecto dorado, que comprende un sustrato en forma de plaquitas no metálico y un recubrimiento aplicado sobre el sustrato, presentando el recubrimiento

15 a) opcionalmente una capa 1, que comprende o consta de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/o hidrato de óxido de estaño,

b) una capa 2 que comprende al menos un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal, siendo el ion de metal al menos un ion de metal seleccionado del grupo de los metales que consta de Fe, Sn, Ti y Zr,

20 c) una capa 3 que comprende al menos un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal, siendo el ion de metal al menos un ion de metal seleccionado del grupo de los metales que consta de Fe, Sn, Ti y/o Zr, al menos una de las capas 2 o 3 contiene al menos dos iones de metal distintos y al menos uno de los dos iones de metal distintos es un ion de hierro, y estando interrumpidas las capas 2 y 3 por un estrato espaciador, encontrándose el porcentaje de óxido de hierro, hidróxido de hierro y/o hidrato de óxido de hierro en el pigmento de efecto dorado en un intervalo del 1 % en peso al 45 % en peso, determinado mediante RFA y con respecto al peso total del pigmento de efecto dorado, y encontrándose los grosores de capa medios de las capas 2 y 3 respectivamente en un intervalo de 60 nm a 170 nm.

De acuerdo con la invención, "interrumpido" quiere decir que las capas 2 y 3 están distanciadas o están mantenidas a distancia una de otra por el estrato espaciador.

30 La expresión general "óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal" quiere decir, de acuerdo con la invención, "óxido de metal y/o hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal". Esto también se aplica cuando el metal o ion de metal está especificado, por ejemplo, como (ion de) titanio, (ion de) hierro, (ion de) estaño, (ion de) circonio, etc.

De acuerdo con una variante preferente, la capa 1 opcional se encuentra directamente sobre el sustrato en forma de plaquitas no metálico, la capa 2 sigue directamente a la capa 1 y la capa 3 sigue a la capa 2, estando interrumpidas las capas 2 y 3 por un estrato espaciador.

35 De acuerdo con otra variante preferente, la capa 2 se encuentra directamente sobre el sustrato en forma de plaquitas no metálico y la capa 3 sigue directamente a la capa 2, estando interrumpidas las capas 2 y 3 por un estrato espaciador.

Perfeccionamientos preferentes están indicados en las reivindicaciones dependientes 2 a 8.

El objetivo se resuelve además al proporcionar un procedimiento para preparar los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:

40 i. aplicación opcional de una capa no calcinada, que comprende o consta de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/o hidrato de óxido de estaño, sobre el sustrato en forma de plaquitas no metálico,

45 ii. aplicación secuencial de tres capas A, B y C no calcinadas de o con respectivamente al menos un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal, siendo el ion de metal al menos un ion de metal seleccionado del grupo de los metales que consta de Fe, Sn, Ti y Zr, y siendo al menos uno de estos iones de metal un ion de hierro, disponiéndose las capas A, B y C directamente una sobre otra, y siendo el al menos un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal aplicado en la capa B, con respecto al ion de metal, distinto del o de los ion(es) de metal de los óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal de la capa A y/o de la capa C,

50 iii. calcinación del producto obtenido en la etapa (ii) a una temperatura en un intervalo de 450 °C a 990 °C obteniendo el pigmento de efecto dorado que comprende al menos un estrato espaciador.

Además, el objeto de la invención es el uso del pigmento de efecto dorado de acuerdo con la invención en formulaciones cosméticas, plásticos, láminas, productos textiles, materiales cerámicos, vidrios, colorantes, tintas de impresión, tintas, barnices y/o barnices en polvo.

El objetivo en el que se basa la invención se resuelve además al proporcionar un objeto, presentando el objeto al menos un pigmento de efecto dorado de acuerdo con la invención.

5 Los sustratos en forma de plaquitas no metálicos que van a recubrirse pueden seleccionarse del grupo que consta de plaquitas de mica naturales, plaquitas de mica sintéticas, plaquitas de vidrio, plaquitas de óxido de hierro, plaquitas de SiO<sub>2</sub>, plaquitas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, plaquitas de caolín, plaquitas de talco y plaquitas de oxiclورو de bismuto. De acuerdo con la invención, los pigmentos de efecto dorados también pueden basarse en mezclas de los sustratos en forma de plaquitas no metálicos indicados anteriormente. Los sustratos en forma de plaquitas no metálicos anteriormente mencionados también pueden presentar una o varias capas de o con al menos un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal de alta y/o baja refracción, y estar calcinados. Así, como sustratos también pueden usarse pigmentos nacarados o pigmentos de interferencia. En el caso del uso de sustratos en forma de plaquitas no metálicos recubiertos, la sección de este recubrimiento ya existente se realiza, de acuerdo con la invención, de manera que los pigmentos de efecto de acuerdo con la invención sean dorados. De acuerdo con una forma de realización preferente, los sustratos que van a usarse de acuerdo con la invención son sustratos en forma de plaquitas no metálicos sin recubrir, fundamentalmente transparentes, preferentemente transparentes.

15 Preferentemente, los sustratos en forma de plaquitas no metálicos se seleccionan del grupo que consta de plaquitas de mica naturales, plaquitas de mica sintéticas, plaquitas de vidrio, plaquitas de SiO<sub>2</sub>, plaquitas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sus mezclas. Más preferentemente, los sustratos en forma de plaquitas no metálicos se seleccionan del grupo que consta de plaquitas de mica naturales, plaquitas de mica sintéticas, plaquitas de vidrio y sus mezclas. Como sustratos en forma de plaquitas no metálicos resultan incluso más preferentes plaquitas de mica sintéticas y/o plaquitas de vidrio así como sus mezclas. En particular, resultan preferentes plaquitas de vidrio como sustratos en forma de plaquitas no metálicos.

20 Las plaquitas de vidrio que pueden usarse como sustrato pueden constar, en cuanto a su composición, de vidrio de silicato, tal como vidrio sodocálcico, vidrio de cristal de plomo, vidrio E, vidrio A, vidrio C, vidrio ECR, vidrio Duran, vidrio para ventanas, vidrio de laboratorio, vidrio de aluminosilicato o vidrio de borosilicato. Preferentemente, las plaquitas de vidrio presentan una composición correspondientemente a la enseñanza, en particular correspondientemente a la reivindicación principal, del documento EP 1 980 594 B1, más preferentemente correspondientemente a la enseñanza, en particular correspondientemente a la respectiva reivindicación principal de los documentos EP 1 829 833 B1 o EP 2 042 474 B1. La preparación de las plaquitas de vidrio que pueden utilizarse como sustrato se realiza preferentemente según el procedimiento descrito en el documento EP 289 240 B1.

25 En otra forma de realización, las plaquitas de vidrio pueden colorearse selectivamente por la adición de al menos un colorante inorgánico durante la preparación. Colorantes adecuados son aquellos que no se destruyen a la respectiva temperatura de fusión de la composición de vidrio. En este sentido, el porcentaje de colorante se encuentra porcentaje en un intervalo de en conjunto el 0,1 % en peso al 50 % en peso, más preferentemente en un intervalo de en conjunto el 1 % en peso al 35 % en peso, y de manera incluso más preferentemente en un intervalo de en conjunto el 5 % en peso al 25 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición de vidrio. Colorantes adecuados son en particular metales nobles elementales, tales como Au, Pd o Pt, los cationes o aniones complejos de los elementos Cu, Cr, Mn, Fe, Ti y/o Co así como mezclas de los colorantes enumerados anteriormente.

30 En otra forma de realización, el índice de refracción de las plaquitas de vidrio que pueden utilizarse como sustrato se encuentra en un intervalo de 1,45 a 1,80, preferentemente en un intervalo de 1,50 a 1,70.

35 En otra forma de realización, los sustratos en forma de plaquita, en particular plaquitas de vidrio, pueden estar envueltos con una capa que comprende o consta de óxido de silicio, hidróxido de silicio o hidrato de óxido de silicio. Por ejemplo, por el recubrimiento anteriormente mencionado en el caso del uso de plaquitas de vidrio, la superficie de vidrio puede protegerse frente a la modificación química, tal como hinchamiento, lixiviación de los componentes de vidrio o disolución en soluciones de cubrición ácidas agresivas.

40 Las plaquitas de mica sintéticas que pueden usarse como sustrato pueden presentar una composición de acuerdo con la reivindicación principal del documento CN 102718229 A o de acuerdo con la reivindicación principal del documento US 2014/0251184 A1. Además, pueden prepararse de acuerdo con las indicaciones en el documento EP 0 723 997 A1, página 3 a página 4.

45 En el caso de las plaquitas de mica sintéticas que pueden usarse como sustrato, se trata preferentemente de fluoroflogopita de la fórmula KMg<sub>3</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub>, KMg<sub>2</sub><sup>1/2</sup>(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)F<sub>2</sub> o NaMg<sub>2</sub><sup>1/2</sup>(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)F<sub>2</sub>, en particular de fluoroflogopita de la fórmula KMg<sub>3</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub>, que, de acuerdo con análisis de fluorescencia por rayos X (RFA, por sus siglas en alemán), comprende preferentemente los componentes mencionados en la tabla 1 como respectivo óxido de metal en los intervalos especificados ahí.

Tabla 1: Composiciones preferentes de plaquitas de mica sintéticas de acuerdo con RFA

Composición de plaquitas de mica sintéticas, indicaciones en % en peso, en cada caso con respecto al peso total de las plaquitas de mica sintéticas	
SiO <sub>2</sub>	38 a 46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 a 14
K <sub>2</sub> O	9 a 13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01 a 0,25
MgO	26 a 34
MnO	0 a 0,05
Na <sub>2</sub> O	0 a 13

- 5 El grosor medio de los sustratos en forma de plaquitas no metálicos que van a recubrirse se encuentra preferentemente en un intervalo de 50 nm a 5000 nm, más preferentemente en un intervalo de 60 nm a 3000 nm y de manera incluso más preferente en un intervalo de 70 nm a 2000 nm. De acuerdo con la invención, por el grosor medio se entiende la media aritmética, a no ser que se indique lo contrario.
- 10 En una forma de realización, el grosor medio para plaquitas de vidrio como sustrato en forma de plaquitas no metálico que va a recubrirse se encuentra en un intervalo de 750 nm a 1500 nm, preferentemente en un intervalo de 850 nm a 1400 nm, y más preferentemente en un intervalo de 900 nm a 1300 nm.
- 15 Sustratos en forma de plaquita más finos dan como resultado un grosor total menor de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención. Así, como sustrato en forma de plaquitas no metálico resultan asimismo preferentes plaquitas de vidrio cuyo grosor medio se encuentra en un intervalo de 50 nm a 700 nm, más preferentemente en un intervalo de 101 nm a 600 nm, de manera especialmente preferente en un intervalo de 160 nm a 500 nm y de manera incluso más preferentemente en un intervalo de 200 nm a 400 nm.
- 20 En otra forma de realización, el grosor medio para plaquitas de mica naturales o sintéticas como sustrato en forma de plaquitas no metálico que va a recubrirse se encuentra en un intervalo de 80 nm a 1300 nm, más preferentemente en un intervalo de 90 nm a 1000 nm, de manera especialmente preferente en un intervalo de 99 nm a 800 nm y de manera incluso más preferentemente en un intervalo de 200 nm a 600 nm.
- 25 Si se recubren sustratos en forma de plaquitas no metálicos por debajo de un grosor de 50 nm con, por ejemplo, óxidos de metal de alta refracción, entonces se obtienen pigmentos extremadamente sensibles a la rotura, que pueden romperse ya durante la incorporación al respectivo medio de aplicación, lo cual causa nuevamente una disminución significativa del brillo.
- 30 Por encima de un grosor de estrato medio de 5000 nm, los pigmentos pueden volverse demasiado gruesos en conjunto. A ello se asocia un peor poder cubriente específico, es decir, la superficie cubierta por unidad de peso de pigmento de efecto dorado de acuerdo con la invención es menor. Además, los pigmentos gruesos de este tipo se orientan en menor medida de manera planoparalela respecto al subsuelo en el medio de aplicación. A partir de una peor orientación, resulta a su vez un brillo reducido. También en cuanto a la háptica, los pigmentos de efecto en conjunto demasiado gruesos pueden resultar desventajosos en una aplicación.
- 35 En una forma de realización, la desviación estándar relativa de la distribución de grosor de los sustratos en forma de plaquita no metálicos asciende del 15 % al 100 %, preferentemente del 17 % al 70 % de manera especialmente preferente del 19 % a 61 % y de manera muy especialmente preferente del 21 % a 41 %. A este respecto, la desviación estándar relativa en [%] es el cociente de la desviación estándar calculada y el grosor medio.
- 40 El grosor medio del sustrato en forma de plaquita no metálico se determina mediante una película de barniz curada, en la que los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención están orientados de manera fundamentalmente planoparalela respecto al subsuelo, de acuerdo con las siguientes indicaciones en la sección IIk "Determinación del grosor medio de los sustratos en forma de plaquita no metálicos, del grosor de capa medio de las capas 2 y 3, del grosor de capa medio de todo el recubrimiento, de la altura media  $h_a$  del estrato espaciador así como de la altura media  $h_H$  de las cavidades". Para ello, se investiga una sección transversal de la película de barniz curada con un microscopio electrónico de barrido (REM, por sus siglas en alemán), determinándose y calculándose estadísticamente el grosor del sustrato en forma de plaquita no metálico de al menos 100 pigmentos de efecto. De acuerdo con la

invención, el término "medio" siempre quiere decir el valor medio aritmético, a no ser que se indique lo contrario.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido se obtuvieron mediante secciones transversales de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención con el microscopio electrónico de barrido Supra 35 (empresa Zeiss).

5 Los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención comprenden opcionalmente una capa 1, que comprende o consta de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/o hidrato de óxido de estaño. La capa 1 puede estar presente al menos parcialmente como capa mixta con una capa que limita directamente contra la capa 1, por ejemplo, la capa 2.

10 En el caso de las capas 2 y 3 de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención, se trata, tras la calcinación, preferentemente de capas de alta refracción o respectivamente de una capa de alta refracción, cuyo índice de refracción se encuentra preferentemente en  $n > 1,8$ , más preferentemente en  $n \geq 1,9$  y de manera incluso más preferente en  $n \geq 2,1$ . De acuerdo con la invención, la selección de los al menos dos iones de metal distintos en las capas 2 y 3 se realiza de manera que el o los óxido(s) de metal, hidróxido(s) de metal y/o hidrato(s) de óxido de metal formado(s) a partir de ello en las capas 2 o 3 presenta o presentan preferentemente en cada caso un índice de refracción promediado de  $n > 1,8$ .

15 De acuerdo con la invención, "al menos dos iones de metal distintos" quiere decir que están presentes al menos dos iones de metal de distintos elementos, por ejemplo, iones de hierro y de titanio o iones de hierro y de estaño o iones de hierro y de circonio. A este respecto, los distintos iones de metal pueden estar presentes en una mezcla de óxidos de metal y/o hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal, y/o incluso en óxidos mixtos y/o hidróxidos mixtos y/o hidratos de óxidos mixtos en la capa 2 y/o la capa 3 del pigmento de efecto dorado de acuerdo con la invención. La capa 2 y/o la capa 3 pueden comprender o constar de esta mezcla de óxidos de metal y/o hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal y/u óxidos mixtos y/o hidróxidos mixtos y/o hidratos de óxidos mixtos.

20 De acuerdo con la invención, en el caso del uso de los iones de metal de Ti y Fe en la capa 2 y/o en la capa 3 en el pigmento de efecto dorado de acuerdo con la invención calcinado, el porcentaje contenido en los iones de hierro de la respectiva capa está presente como titanato de hierro, preferentemente como pseudobrookita y/o pseudorutilo.

25 El al menos un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal de las capas 2 o 3 comprende al menos dos iones de metal distintos, seleccionados del grupo de los metales que constan de Fe, Sn, Ti y Zr, siendo uno de los dos iones de metal distintos un ion de hierro. En este sentido, de acuerdo con la invención, la selección de los al menos dos iones de metal distintos y del porcentaje de iones de hierro puede encontrarse de manera que los pigmentos de efecto resultantes sean dorados. En el contexto de esta invención, por "pigmentos de efecto dorados" se entiende su ángulo de matiz  $h^*$  en el espacio cromático CIE-LCh en un intervalo de  $45^\circ$  a  $135^\circ$ , más preferentemente en un intervalo de  $60^\circ$  a  $120^\circ$ , de manera especialmente preferente en un intervalo de  $70^\circ$  a  $110^\circ$  y de manera incluso más preferente en un intervalo de  $75^\circ$  a  $105^\circ$ . Preferentemente, el croma  $C^*$  se encuentra en los intervalos de ángulo de matiz anteriormente mencionados en  $> 15$ , más preferentemente en  $> 20$  y de manera incluso más preferente en  $> 30$ .

35 En este sentido, el ángulo de matiz  $h^*$  así como el croma  $C^*$  se determinan mediante aplicaciones de barniz sobre cartulinas de cobertura negras y blancas (Byko-Chart 2853, empresa Byk-Gardner) de un barniz de nitrocelulosa reticulado con el 6 % en peso del respectivo pigmento de efecto de acuerdo con la invención (Dr. Renger Erco barniz mixto de broce 2615e; empresa Morton) de acuerdo con las siguientes indicaciones en el párrafo IIb "Mediciones de color dependientes del ángulo".

40 El cociente de cobertura  $D_q$ , definido como  $D_q = \frac{L_{negro}^{*25}}{L_{blanco}^{*25}}$ , de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente en  $\geq 0,41$ , más preferentemente en  $\geq 0,45$ , de manera especialmente preferente en  $\geq 0,50$  y de manera incluso más preferente en  $\geq 0,55$ . En este sentido, el cociente de cobertura se determina mediante aplicaciones de barniz sobre cartulinas de cobertura negras y blancas (Byko-Chart 2853, empresa Byk-Gardner) de un barniz de nitrocelulosa reticulado con el 6 % en peso del respectivo pigmento de efecto de acuerdo con la invención (Dr. Renger Erco barniz mixto de broce 2615e; empresa Morton) de acuerdo con las siguientes indicaciones en el párrafo IIbc "Comparación de cobertura". A este respecto,  $L_{negro}^{*25}$  o  $L_{blanco}^{*25}$  son los valores de luminosidad medidos con un ángulo de medición de  $25^\circ$  sobre el fondo negro o blanco de las cartulinas de cobertura negras y blancas, preferentemente con un colorímetro multiangular BYK-mac de la empresa Byk-Gardner.

50 El porcentaje de óxido de hierro, hidróxido de hierro y/o hidrato de óxido de hierro en el pigmento de efecto dorado de acuerdo con la invención se encuentra en un intervalo del 1 % en peso al 45 % en peso, preferentemente en un intervalo del 3 % en peso al 32 % en peso, y más preferentemente en un intervalo del 4 % en peso al 15 % en peso, respectivamente determinado mediante RFA y en cada caso con respecto al peso total del pigmento de efecto dorado de acuerdo con la invención.

55 De acuerdo con la invención, en el pigmento de efecto dorado de acuerdo con la invención, el porcentaje de óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal, comprendiendo o siendo el al menos un ion de metal un ion de metal del grupo de los metales que constan de Sn, Ti y Zr, se encuentra preferentemente en un intervalo de en conjunto el 10 al 75 % en peso, más preferentemente en un intervalo de en conjunto el 12 % en peso al 70 % en peso, de manera especialmente preferente en un intervalo de en conjunto el 15 % en peso al 65 % en peso, y de manera

5 incluso más preferente en un intervalo de en conjunto el 20 % en peso al 60 % en peso, y el porcentaje de óxido de hierro, hidróxido de hierro y/o hidrato de óxido de hierro se encuentra preferentemente en un intervalo del 1,5 % en peso al 25 % en peso, más preferentemente en un intervalo del 2 % en peso al 20 % en peso, de manera especialmente preferente en un intervalo del 2,5 % en peso al 18 % en peso, y de manera incluso más preferente en un intervalo del 3 % en peso al 15 % en peso, respectivamente determinado mediante RFA, respectivamente calculado como óxido de metal, en cada caso con respecto al peso total del pigmento de efecto dorado. Siempre que solo uno o dos de los óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal, comprendiendo o siendo el al menos un ion de metal un ion de metal del grupo de los metales que constan de Sn, Ti y Zr, esté presente en una de las capas 2 o 3, entonces se aplican correspondientemente los intervalos enumerados anteriormente.

10 En una forma de realización, los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención no comprenden ningún óxido de estaño, hidróxido de estaño y/o hidrato de óxido de estaño en una de las capas 2 o 3. En este caso, el porcentaje de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/o hidrato de óxido de estaño en el pigmento de efecto dorado se encuentra preferentemente en un intervalo del 0,04 % en peso al 1,5 % en peso, más preferentemente en un intervalo del 0,09 % en peso al 1,3 % en peso, y de manera incluso más preferente en un intervalo del 0,1 % en peso al 0,9 %  
15 en peso, respectivamente determinado mediante RFA como dióxido de estaño y en cada caso con respecto al peso total del pigmento de efecto dorado de acuerdo con la invención.

20 En una forma de realización preferente, al menos una de las capas 2 o 3 comprende óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal, comprendiendo o siendo los iones de metal de los óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal los metales Ti y Fe, encontrándose la relación de peso de Ti respecto a Fe, respectivamente determinada mediante RFA y respectivamente calculada como metal elemental, preferentemente en un intervalo de 1 a 20, más preferentemente en un intervalo de 2 a 18, de manera especialmente preferente en un intervalo de 3 a 16, y de manera incluso más preferente en un intervalo de 4 a 15, y encontrándose el porcentaje de Fe, determinado mediante RFA y calculado como metal elemental, preferentemente en un intervalo del 2 % en peso al 25 % en peso, con respecto al peso total del pigmento de efecto dorado de acuerdo con la invención.

25 En una forma de realización especialmente preferente, al menos una de las capas 2 o 3 comprende óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal, comprendiendo o siendo los iones de metal de los óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal los metales Sn y Fe, encontrándose la relación de peso de Sn respecto a Fe, respectivamente determinada mediante RFA y respectivamente calculada como metal elemental, preferentemente en un intervalo de 1 a 20, más preferentemente en un intervalo de 2 a 18, de manera especialmente  
30 preferente en un intervalo de 3 a 16, y de manera incluso más preferente en un intervalo de 4 a 15, y encontrándose el porcentaje de Fe, determinado mediante RFA y calculado como metal elemental, preferentemente en un intervalo del 3 % en peso al 23 % en peso, con respecto al peso total del pigmento de efecto dorado de acuerdo con la invención.

35 En otra forma de realización especialmente preferente, al menos una de las capas 2 o 3 comprende óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal, comprendiendo o siendo los iones de metal de los óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal los metales Zr y Fe, encontrándose la relación de peso de Zr respecto a Fe, respectivamente determinada mediante RFA y respectivamente calculada como metal elemental, preferentemente en un intervalo de 1 a 20, más preferentemente en un intervalo de 2 a 18, de manera especialmente preferente en un intervalo de 3 a 16, y de manera incluso más preferente en un intervalo de 4 a 15, y encontrándose  
40 el porcentaje de Fe, determinado mediante RFA y calculado como metal elemental, preferentemente en un intervalo del 2,5 % en peso al 21 % en peso, con respecto al peso total del pigmento de efecto dorado de acuerdo con la invención.

45 Si el al menos un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal de las capas 2 o 3 comprende al menos dos iones de metal distintos, siendo uno de los dos iones de metal distintos un ion de hierro, entonces los dos iones de metal distintos están presentes distribuidos preferentemente o bien de manera homogénea en las capas 2 y/o 3 o bien configuran un gradiente en el presente documento. En casos excepcionales, los al menos dos iones de metal distintos también están presentes distribuidos de manera no homogénea en las capas 2 y/o 3.

50 En una forma de realización, una de las dos capas 2 o 3 comprende únicamente un tipo de ion de metal, preferentemente seleccionado del grupo de los metales que constan de Fe, Sn, Ti y Zr, más preferentemente que consta de Fe, Sn y Zr. Correspondientemente, la respectivamente otra de las dos capas 2 o 3 presenta al menos dos iones de metal distintos, preferentemente seleccionado del grupo de los metales que constan de Fe, Sn, Ti y Zr, más preferentemente que consta de Fe, Sn y Zr.

55 En una forma de realización preferente, tanto la capa 2 como la capa 3 comprenden al menos un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal de o con al menos dos iones de metal distintos, preferentemente seleccionados del grupo de los metales que constan de Fe, Sn, Ti y Zr, siendo al menos uno de los dos iones de metal distintos en la capa 2 y la capa 3 un ion de hierro.

En otra forma de realización, las capas 2 y 3 interrumpidas por el estrato espaciador son idénticas con respecto a la respectiva composición.

Los contenidos de óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal de los pigmentos de efecto dorados

de acuerdo con la invención se determinan como respectivo óxido de metal mediante análisis de fluorescencia por rayos X (RFA) y pueden calcularse como respectivo metal elemental. Para ello, el pigmento de efecto dorado se incorpora a una bandeja de vidrio de tetraborato de litio, se fija en cubetas graduadas de muestras sólidas y se mide a partir de ello. Como aparato de medición sirve el aparato Advantix ARL, empresa Thermo Scientific.

- 5 El grosor de capa medio de la capa 1 asciende preferentemente a menos de 10 nm, más preferentemente a menos de 5 nm y de manera muy especialmente preferente a menos de 3 nm, envolviendo completamente o no envolviendo completamente la capa 1 el sustrato en forma de plaquitas no metálico o un recubrimiento opcionalmente existente.

10 El grosor de capa medio de las capas 2 y 3 de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención se encuentra respectivamente en un intervalo de 60 nm a 170 nm, preferentemente en cada caso en un intervalo de 65 nm a 160 nm y de manera incluso más preferente en cada caso en un intervalo de 70 nm a 150 nm.

En una forma de realización preferente, el grosor de capa medio de las capas 2 y 3 es casi igual.

15 De acuerdo con la invención, por un "grosor de capa medio casi igual" se entiende que el cociente a partir del grosor de capa medio de la capa 2 y del grosor de capa medio de la capa 3 se encuentra preferentemente en un intervalo de 0,5 a 2,1, más preferentemente en un intervalo de 0,6 a 1,8, de manera especialmente preferente en un intervalo de 0,7 a 1,4, y de manera incluso más preferente en un intervalo de 0,8 a 1,2.

En otra forma de realización, en el caso de la composición distinta en cuanto al material de las capas 2 y 3, su respectivo grosor de capa óptico es aproximadamente igual, pudiendo seguir o no el grosor óptico de las capas 2 y 3 la regla  $\lambda/4$  conocida. El grosor de capa óptico está definido como el producto del índice de refracción y el grosor de capa medio de la respectiva capa.

20 El grosor de capa medio de todo el recubrimiento de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente en  $\leq 400$  nm. Preferentemente, el grosor de capa medio de todo el recubrimiento se encuentra en un intervalo de 70 nm a 300 nm y de manera incluso más preferente en un intervalo de 120 nm a 200 nm.

25 Por todo el recubrimiento se entiende el recubrimiento completo que se extiende a partir de la superficie del sustrato perpendicularmente desde esta en una dirección.

30 En una forma de realización, la desviación estándar relativa de la distribución de grosor de capa de las capas 2 y 3 asciende respectivamente del 2 % al 74 %, preferentemente en cada caso del 3 % al 63 %, más preferentemente en cada caso del 4 % al 57 % y de manera incluso más preferente en cada caso del 5 % al 49 %, y la distribución de grosor de capa de todo el recubrimiento asciende del 0,3 % al 31 %, preferentemente del 1 % al 27 %, más preferentemente del 1,2 % a 24 % y de manera incluso más preferente del 1,9 % a 22 %. A este respecto, la desviación estándar relativa en [%] es el cociente de la desviación estándar calculada y el grosor medio.

35 El estrato espaciador entre las capas 2 y 3 está dispuesto de manera preferente fundamentalmente en paralelo respecto a la superficie del sustrato en forma de plaquitas no metálico. En el contexto de esta invención, por "fundamentalmente en paralelo" se entiende que, en una imagen de sección transversal de microscopía electrónica de barrido, una recta de regresión colocada en un estrato espaciador presenta, con respecto a una recta de regresión colocada sobre la superficie del sustrato en forma de plaquitas no metálico, una pendiente de preferentemente cerca de cero.

40 La posición del estrato espaciador dentro de todo el recubrimiento puede variar. Por ejemplo, si los grosores de capa medios de las capas 2 y 3 son casi idénticos, entonces el estrato espaciador, con respecto a todo el recubrimiento, preferentemente a partir de la capa 1 opcional así como de las capas 2 y 3, se encuentra aproximadamente en el centro de todo el recubrimiento, puesto que la capa 1 opcional es con preferencia extraordinariamente fina, más preferentemente solo de pocos estratos atómicos de grosor. El estrato espaciador está dispuesto preferentemente, con respecto a todo el recubrimiento, entre el primer sexto y el segundo sexto de todo el recubrimiento. En este sentido, se denomina el primer sexto a la parte orientada hacia el sustrato en forma de plaquitas no metálico y el segundo sexto a la parte opuesta al sustrato en forma de plaquitas no metálico de todo el recubrimiento, preferentemente a partir de la capa 1 opcional así como de las capas 2 y 3 (ilustración 7).

45 El estrato espaciador configurado entre las capas 2 y 3 presenta preferentemente uniones, que también pueden denominarse distanciadores, que, por una parte, unen entre sí las capas que limitan los dos lados del estrato espaciador y, por otra parte, las mantienen a distancia una de otra. Como es evidente a partir de imágenes de sección transversal tomadas por microscopía electrónica de barrido, estas uniones o distanciadores, por ejemplo, en forma de almas o columnas, pueden estar dispuestas en un ángulo de aproximadamente  $90^\circ$ , por ejemplo, de  $80^\circ$  a  $100^\circ$ , respecto a la superficie del sustrato en forma de plaquitas no metálico. Sin embargo, también pueden adoptar cualquier otro ángulo entre  $5^\circ$  y  $175^\circ$ . Preferentemente, los distanciadores, en particular almas, preferentemente los ejes longitudinales de los distanciadores, preferentemente almas, están dispuestos en un ángulo en un intervalo de  $15^\circ$  a  $150^\circ$  y más preferentemente en un ángulo en un intervalo de  $35^\circ$  a  $135^\circ$ , en cada caso con respecto a la superficie del sustrato en forma de plaquitas no metálico. En la determinación del ángulo, el plano de sustrato forma el primer brazo. Uno de los lados exteriores del alma respectivamente considerada forma el segundo brazo. A partir del vértice angular

de los dos brazos, se determina el ángulo incluido, suponiéndose horizontal, en la vista en planta de las imágenes de sección transversal tomadas por microscopía electrónica de barrido, 0° a la izquierda y 180° a la derecha en el plano de sustrato.

- 5 Las uniones o distanciadores pueden adoptar distintas formas geométricas y están distribuidos preferentemente de manera homogéneamente superficial por todo el estrato espaciador. Por ejemplo, las uniones o distanciadores pueden estar presentes en forma reticular, a modo de rejilla, a modo de escalera, a modo de esponja o en forma de panal. Parcialmente también pueden reconocerse elementos estructurales, que son similares a aquellos en un cristal fotónico o fotónico inverso, se conocen, por ejemplo, por los documentos EP 2 371 908 A2, EP 1 546 063 A1 o EP 1 121 334 A1.
- 10 Las uniones o distanciadores comprenden al menos un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal. En una forma de realización preferente, las uniones o distanciadores comprenden una composición idéntica en cuanto al material como la de las capas situadas en ambos lados del estrato espaciador. Como alternativa, dentro de las uniones o distanciadores también puede estar configurado un gradiente entre distintos óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal.
- 15 Los inventores se basan en que las uniones o distanciadores también pueden provocar una estabilización mecánica de las capas adyacentes y, por lo tanto, del pigmento de efecto dorado de acuerdo con la invención. Presumiblemente, a causa del número de uniones o distanciadores, de los diferentes ángulos y formas geométricas que pueden adoptar las uniones o distanciadores dentro del estrato espaciador, y de su distribución con preferencia homogéneamente espacial dentro del estrato espaciador, se configura un pigmento de efecto muy estable mecánicamente. La adhesión entre todo el recubrimiento y el sustrato en forma de plaquitas no metálico es muy buena en el caso de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención. Los pigmentos de efecto transparentes de acuerdo con la invención superan sin daño detectable incluso condiciones de cizallamiento extremas, tal como las que se producen en el denominado ensayo de Waring Blender. La realización del ensayo de Waring Blender está descrito a continuación en la sección II f "Ensayo de Waring Blender".
- 20
- 25 Además de su estabilidad mecánica sorprendentemente buena, los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención disponen de una excelente resistencia a los productos químicos, como se explica de acuerdo con las siguientes realizaciones en la sección II g "Determinación de la resistencia a los productos químicos".
- El estrato espaciador de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención posee preferentemente una altura media  $h_a$  en un intervalo de 5 nm a 120 nm, más preferentemente en un intervalo de 10 nm a 105 nm, más preferentemente en un intervalo de 16 nm a 90 nm, más preferentemente en un intervalo de 21 nm a 76 nm, de manera especialmente preferente en un intervalo de 22 nm a 67 nm y de manera incluso más preferente en un intervalo de 26 nm a 60 nm (ilustración 6).
- 30
- Para determinar la altura media  $h_a$  del estrato espaciador, el respectivo grosor de capa medio de la capa 2 y de la capa 3 así como el grosor de capa medio de todo el recubrimiento se emplea la superficie del sustrato superior e inferior respectivamente como línea de base mediante imágenes de sección transversal de microscopía electrónica de barrido. Superficie del sustrato superior e inferior en la imagen de sección transversal de microscopía electrónica de barrido quiere decir respectivamente el lado más largo del sustrato en forma de plaquitas no metálico. En la imagen de sección transversal de microscopía electrónica de barrido, la línea de base se coloca a lo largo de la superficie del sustrato en forma de plaquitas no metálico. Las imágenes de sección transversal de microscopía electrónica de barrido se examinan con ayuda del *software* de procesamiento de imágenes AxioVision 4.6.3. (empresa Zeiss).
- 35
- 40
- En un ángulo de 90° respecto a la línea de base superior e inferior, que corresponden a las dos superficies del sustrato en forma de plaquitas, se trazan a 50 nm de distancia numerosas líneas paralelas de manera que por encima del pigmento de efecto mostrado en la imagen de sección transversal de microscopía electrónica de barrido está colocada una cuadrícula (ilustración 4). El aumento de la imagen de sección transversal de microscopía electrónica de barrido asciende preferentemente al menos a 50 000 veces, con respecto a Polaroid 545 (4" x 5"). A partir de la respectiva línea de base del sustrato en forma de plaquitas no metálico, en la dirección de la capa 3 respectivamente exterior, se miden manualmente los puntos de intersección entre las líneas paralelas dispuestas perpendicularmente respecto a la respectiva línea de base con las respectivas superficies límite de la capa 1 opcional respecto a la capa 2, de la capa 2 respecto al estrato espaciador, del estrato espaciador respecto a la capa 3 y de la capa 3 respecto al entorno o a una capa colocada posiblemente adicional. En este sentido, puede ocurrir que una de las líneas marcadas a 50 nm de distancia coincida directamente sobre un lugar de unión o un distanciador. En este caso, se detecta solo el respectivo punto de intersección de la línea en la superficie límite de la capa 3 respecto al entorno o a una capa colocada posiblemente adicional.
- 45
- 50
- A partir de estos valores de medición, se producen los grosores de capa de las capas 2 y 3, el grosor de capa de todo el recubrimiento así como la altura  $h_a$  del estrato espaciador por substracción. El grosor de capa de la capa 2 se deduce a partir de la diferencia de los respectivos puntos de intersección medidos en las respectivas superficies límite de la capa 2 respecto al estrato espaciador y, o bien de la capa 1 opcional respecto a la capa 2, o bien de la línea de base respecto a la capa 2. El grosor de capa de la capa 3 se deduce a partir de la diferencia de los respectivos puntos de intersección medidos de la capa 3 respecto al entorno o a una capa colocada posiblemente adicional y el estrato
- 55

espaciador respecto a la capa 3. El grosor de capa de todo el recubrimiento se deduce a partir de la diferencia de los respectivos puntos de intersección de la capa 3 respecto al entorno o a una capa colocada posiblemente adicional y la respectiva línea de base. La altura  $h_a$  del estrato espaciador se deduce a partir de la diferencia de los respectivos puntos de intersección medidos del estrato espaciador respecto a la capa 3 y la capa 2 respecto al estrato espaciador.

- 5 A partir de los valores individuales determinados de esa manera de los grosores de capa o de la altura  $h_a$ , se forman los respectivos valores medios aritméticos para determinar los valores anteriormente indicados de los grosores de capa medios o de la altura  $h_a$  media. Para una estadística significativa, se llevan a cabo las mediciones anteriormente descritas en al menos 100 de las líneas paralelas dispuestas perpendicularmente respecto a las líneas de base.

- 10 Además, con la ayuda de las líneas anteriormente descritas, que se marcan a 50 nm de distancia en una imagen de microscopía electrónica de barrido, se determina el número de uniones o distanciadores por micrómetro así como la densidad del número de almas, definido como el número de uniones o distanciadores por número de líneas en porcentaje.

- 15 La altura  $h_{ma}$  designa el centro del estrato espaciador. Se deduce como suma del grosor de capa de la capa 1 opcional, de la capa 2 y de la mitad de la altura  $h_a$  del estrato espaciador. La altura relativa del centro del estrato espaciador  $h_{Rma}$  se configura a partir de la relación de  $h_{ma}$  y del grosor de capa de todo el recubrimiento. La desviación estándar de la altura relativa  $\sigma_{h_{Rma}}$  se encuentra preferentemente en un intervalo del 0,2 % al 18 %, más preferentemente en un intervalo del 0,3 % al 15 %, de manera especialmente preferente en un intervalo del 0,4 % al 11 %, y de manera incluso más preferente en un intervalo del 0,5 % al 8 %. La desviación estándar de la altura relativa  $\sigma_{h_{Rma}}$  es una medida para que el estrato espaciador esté dispuesto en una posición definida en paralelo respecto a la superficie del sustrato en forma de plaquitas no metálico dentro de todo el recubrimiento.

- 20 Si los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención presentan al menos un estrato espaciador adicional, entonces también su altura  $h_{ma}$  así como su altura relativa del centro del al menos un estrato espaciador adicional  $h_{Rma}$  se calculan a través del procedimiento previamente descrito mediante imágenes de sección transversal tomadas por microscopía electrónica de barrido. Los valores anteriormente indicados para la desviación estándar de la altura relativa  $\sigma_{h_{Rma}}$  se aplican correspondientemente a los estratos espaciadores adicionales.

- 25 El experto conoce que, por ejemplo, pigmentos nacarados recubiertos con dióxido de titanio en el recubrimiento presentan poros que están distribuidos estadísticamente por todo el recubrimiento (ilustración 5). Estos pigmentos nacarados no presentan ningún estrato espaciador. Por el contrario, el estrato espaciador así como las cavidades, situadas dentro del estrato espaciador, de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención están distribuidos de manera no estadística por todo el recubrimiento, sino que están dispuestos dentro de todo el recubrimiento en paralelo respecto a la superficie del sustrato en forma de plaquitas no metálico.

- 30 Las distancias de los puntos centrales de los poros distribuidos estadísticamente respecto a la superficie del sustrato se determinaron asimismo mediante imágenes de sección transversal de microscopía electrónica de barrido según el procedimiento anteriormente descrito. Para ello, en un ángulo de 90° respecto a la línea de base superior e inferior, que corresponden a las dos superficies del sustrato en forma de plaquitas, se trazaron a 50 nm de distancia numerosas líneas paralelas de manera que por encima del pigmento nacarado mostrado en la imagen de sección transversal de microscopía electrónica de barrido sin estrato espaciador estaba colocada una cuadrícula. Siempre que una de las líneas paralelas coincidiera sobre uno o varios poros, se determinaron su(s) altura(s), su(s) punto(s) central(es) del poro y la distancia del punto central del poro o de los puntos centrales del poro respecto a la superficie del sustrato. A partir de la distribución estadística de los puntos centrales del poro se puede determinar asimismo una desviación estándar.

- 35 La desviación estándar de las distancias de los puntos centrales de los poros distribuidos estadísticamente se encuentra, en los pigmentos nacarados del estado de la técnica, así, en pigmentos nacarados sin estrato espaciador, en > 20 %. Por lo tanto, la desviación estándar de las distancias de los puntos centrales de los poros distribuidos estadísticamente respecto a la superficie del sustrato se diferencia en el valor considerablemente de la desviación estándar de la altura relativa del centro del estrato espaciador de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención.

- 40 Por lo tanto, puede compararse la desviación estándar de las distancias de los puntos centrales del poro respecto a la superficie del sustrato de pigmentos nacarados sin estrato espaciador con la desviación estándar de la altura relativa del centro del estrato espaciador de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención.

- 45 Si los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención presentan más de un estrato espaciador dentro de todo el recubrimiento, entonces se transmite correspondientemente el procedimiento que se acaba de describir para la medición de las capas individuales y de los estratos espaciadores.

- 50 En una forma de realización, la desviación estándar relativa de la distribución de altura del estrato espaciador asciende del 4 % al 75 %, preferentemente del 7 % al 69 %, más preferentemente del 9 % a 63 % y de manera incluso más preferente del 13 % a 60 %. A este respecto, la desviación estándar relativa en [%] de la distribución de altura es el cociente de la desviación estándar calculada y la altura media.

55 En una forma de realización preferente, los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención dentro del al

menos un estrato espaciador presentan un número de uniones o distanciadores por micrómetro en un intervalo de 0 a 11, más preferentemente en un intervalo de 0 a 9, de manera especialmente preferente en un intervalo de 1 a 7 y de manera incluso más preferente en un intervalo de 1 a 3.

5 En una forma de realización preferente, los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención dentro del al menos un estrato espaciador presentan una densidad del número de almas, definida como el número de uniones o distanciadores por número de líneas en porcentaje, de < 85 %, preferentemente en un intervalo del 1 % al 75 %, más preferentemente en un intervalo del 1 % al 63 %, y de manera incluso más preferente en un intervalo del 1 % al 49 %.

10 En el sentido de esta invención, por encima de una densidad del número de almas del 85 %, ya no se habla de un estrato espaciador, puesto que el alto porcentaje de uniones o distanciadores da como resultado entonces un recubrimiento en su mayor parte continuo.

15 En otra forma de realización preferente, los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención comprenden al menos un estrato espaciador dispuesto fundamentalmente en paralelo respecto a la superficie del sustrato en forma de plaquitas no metálico, presentando el al menos un estrato espaciador respectivamente una altura media  $h_a$  en un intervalo de 19 nm a 83 nm, más preferentemente en un intervalo de 27 nm a 66 nm y de manera incluso más preferente en un intervalo de 33 nm a 57 nm.

20 En otra de forma de realización especialmente preferente, los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención presentan al menos un estrato espaciador de la altura media  $h_a$  en un intervalo de 16 nm a 79 nm, preferentemente en un intervalo de 21 nm a 66 nm y de manera incluso más preferente en un intervalo de 23 nm a 57 nm, estando seleccionado dentro del al menos un estrato espaciador el número de uniones o distanciadores por micrómetro en un intervalo de 0 a 8, preferentemente en un intervalo de 0 a 6, de manera especialmente preferente en un intervalo de 1 a 5 y de manera incluso más preferente en un intervalo de 1 a 4.

Además de las uniones o distanciadores anteriormente descritos, el estrato espaciador comprende cavidades. Estas cavidades se limitan espacialmente por las capas 2 y 3 así como las uniones o distanciadores.

25 Un microanálisis de rayos X por energía dispersiva (análisis EDX, por sus siglas en inglés) de estas cavidades no permite ninguna conclusión en cuanto a materia sólida o líquida, de manera que los inventores, con los métodos de análisis que están a disposición en el momento actual, parten de la base de que las cavidades dentro del estrato espaciador comprenden un gas, presumiblemente aire. Por el contrario, las uniones o distanciadores contiguos comprenden al menos un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal, como se ha explicado anteriormente.

30 Las cavidades dentro del estrato espaciador de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención pueden adoptar una altura media  $h_H$  en un intervalo de 2 nm a 119 nm, preferentemente en un intervalo de 6 nm a 105 nm, más preferentemente en un intervalo de 11 nm a 85 nm y de manera incluso más preferente en un intervalo de 18 nm a 53 nm. Por la altura  $h_H$  se entiende la mayor distancia entre el límite de cavidad más bajo y el más alto. Se determina según el procedimiento descrito anteriormente para la altura  $h_a$  al marcarse líneas paralelas a 50 nm de distancia en imágenes de sección transversal tomadas por microscopía electrónica de barrido en un ángulo de 90° respecto a la superficie del sustrato en forma de plaquitas no metálico. La diferencia de los dos puntos de intersección de estas líneas con el límite de cavidad superior e inferior representa la altura  $h_H$ . También en este caso, para una estadística significativa, se llevan a cabo las mediciones descritas anteriormente en al menos 100 líneas.

35 Por consiguiente, la altura media  $h_a$  representa un valor máximo para la altura media  $h_H$ . Consiguientemente, dentro del estrato espaciador también pueden estar presentes varias cavidades superpuestas.

40 La altura media del estrato espaciador  $h_a$ , del grosor de capa medio de las capas 2 y 3, del grosor de capa medio de todo el recubrimiento así como de la altura media de las cavidades  $h_H$  se determina mediante una película de barniz curada, en la que los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención están orientados de manera fundamentalmente planoparalela respecto al subsuelo, de acuerdo con las realizaciones en la sección IIk "Determinación del grosor medio de los sustratos en forma de plaquita no metálicos, del grosor de capa medio de las capas 2 y 3, del grosor de capa medio de todo el recubrimiento, de la altura media  $h_a$  del estrato espaciador así como de la altura media  $h_H$  de las cavidades". Para ello, se investiga una sección transversal de la película de barniz curada con un microscopio electrónico de barrido (REM), como se ha descrito anteriormente para la altura media  $h_a$ , el grosor de capa medio de las capas 2 y 3 así como el grosor de capa medio de todo el recubrimiento.

45 Como alternativa a estas secciones transversales, los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención se cortan mediante el procedimiento FIB (siglas en inglés para *focused ion beam*, haz de iones focalizados). Para ello, un haz fino de rayos de iones muy acelerados (por ejemplo, galio, xenón, neón o helio) se enfoca en un punto mediante una óptica de iones y se guía línea por línea a través de la superficie de pigmento de efecto que va a procesarse. Durante el impacto sobre la superficie del pigmento de efecto, los iones emiten una gran parte de su energía y destruyen el recubrimiento en este punto, lo cual da como resultado una eliminación de material línea por línea. También mediante las imágenes de microscopía electrónica de barrido tomadas entonces puede calcularse, según el procedimiento descrito anteriormente, la altura media  $h_a$ , el grosor de capa medio de las capas 2 y 3 así como el grosor de capa medio de todo el recubrimiento. El grosor medio del sustrato en forma de plaquitas no metálico también puede

determinarse mediante imágenes de microscopía electrónica de barrido de los pigmentos de efecto cortados por el procedimiento FIB.

5 En otra forma de realización, los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención comprenden, dentro del estrato espaciador, de manera distribuida por todo el pigmento de efecto, medido mediante imágenes de sección transversal por microscopía electrónica de barrido, un porcentaje de superficie de cavidades en un intervalo del 51 % al 99 %, preferentemente en un intervalo del 63 % al 96 %, más preferentemente en un intervalo del 76 % al 95 % y de manera incluso más preferente en un intervalo del 84 % al 94 %, y uniones o distanciadores en un porcentaje en un intervalo del 3 % al 49 %, preferentemente en un intervalo del 4 % al 37 %, más preferentemente en un intervalo del 5 % al 24 %, y de manera incluso más preferente en un intervalo del 6 % al 16 %.

10 Además, resulta preferente que, en el estrato espaciador, el volumen total ocupado por las uniones o distanciadores sea menor que el volumen total ocupado por las cavidades.

15 Preferentemente, en el estrato espaciador, el volumen total ocupado por las uniones o distanciadores asciende a menos del 50 % en volumen, más preferentemente a menos del 30 % en volumen, de manera especialmente preferente a menos del 20 % en volumen y de forma incluso más preferente a menos del 10 % en volumen del volumen total ocupado por las cavidades.

20 En el caso de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención, las cavidades que se encuentran dentro del estrato espaciador son expresamente deseados a diferencia de los poros de la enseñanza según el documento EP 1 422 268 A2. De acuerdo con el documento EP 1 422 268 A2, un recubrimiento con menor porosidad y poros lo más pequeños posible es necesario para obtener pigmentos con alto croma y alta brillantez. Los pigmentos de acuerdo con el documento EP 1 422 268 A2 no presentan ningún estrato espaciador. De acuerdo con la invención, las cavidades distribuidas de manera no arbitraria dentro de todo el recubrimiento, sino situadas fundamentalmente en paralelo respecto a la superficie del sustrato en forma de plaquitas no metálico dentro del estrato espaciador, no influyen negativamente sobre las propiedades ópticas de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención. Al contrario, los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención se caracterizan, en comparación con pigmentos recubiertos con una sola capa, por un mayor brillo así como un mayor croma; evidentemente, se presuponen el mismo sustrato en forma de plaquitas no metálico, el mismo tamaño de partícula y un primer recubrimiento idéntico.

30 El mayor brillo y el mayor croma se pueden explicar por que la diferencia del índice de refracción entre el estrato espaciador y las capas contiguas a este es máxima, lo cual, de acuerdo con la ley de Fresnel, da como resultado respectivamente una reflexión de la luz máxima sobre estas superficies límite. En este sentido, para las cavidades se establece el índice de refracción de aire de aproximadamente 1. Un haz de luz incidente sobre el estrato espaciador se refleja parcialmente sobre sus superficies límite, siendo la respectiva intensidad de la reflexión según la ley de Fresnel dependiente de la diferencia del índice de refracción de las capas adyacentes respecto al estrato espaciador. Puesto que en cada superficie límite individual tiene lugar una tal reflexión parcial, la reflexión total también aumenta con el número de superficies límite. Por lo tanto, en el caso de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención, un haz de luz se refleja parcialmente múltiples veces, lo cual repercute en un brillo considerablemente mayor y una intensidad más fuerte de los colores de interferencia en comparación con pigmentos convencionales recubiertos de manera sencilla.

40 Si las cavidades están distribuidas estadísticamente dentro de todo el recubrimiento, así, no fundamentalmente en paralelo respecto al sustrato en forma de plaquitas no metálico, varía la longitud de trayectoria óptica dentro de todo el recubrimiento. Esto tiene la consecuencia de que las condiciones de interferencia no están lo suficientemente cumplidas y, con ello, no se realiza ninguna amplificación o extinción.

45 El brillo de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención se determina mediante cartulinas de cobertura negras y blancas con ayuda de un aparato de medición del brillo Micro-Tri-Gloss, empresa Byk-Gardner, de acuerdo con las siguientes realizaciones en la sección II d "Mediciones del brillo". El croma de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención se determina asimismo mediante cartulinas de cobertura negras y blancas con el colorímetro multiangular BYK-mac (empresa Byk-Gardner) de acuerdo con las siguientes realizaciones en la sección II b "Mediciones de color dependientes del ángulo". Otros efectos ópticos, tales como centelleo y granulosidad, se determinan de acuerdo con las siguientes realizaciones en la sección II e "Mediciones de efecto".

50 En una forma de realización, los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención comprenden, además de las capas 1, 2 y 3 descritas anteriormente, capas adicionales de alta y/o baja refracción, que pueden estar dispuestas, observadas desde el sustrato en forma de plaquitas no metálico, o bien por debajo o bien por encima de las capas 2 y 3. Estas capas adicionales pueden comprender óxidos de metal, hidróxidos de metal, hidratos de óxido de metal, comprendiendo o siendo los iones de metal de los óxidos de metal, hidróxidos de metal, hidratos de óxido de metal al menos un ion de metal, seleccionado del grupo de los metales que constan de Ti, Fe, Sn, Zr, Ca, Ba, Zn y Ce, preferentemente seleccionados del grupo de los metales que constan de Ti, Fe, Sn, Zr, Zn y Ce, más preferentemente seleccionados del grupo de los metales que constan de Ti, Fe y Sn. Además, estas capas adicionales pueden comprender metales semitransparentes, seleccionados del grupo que consta de Ag, Al, Cr, Au, Pt, Pd, Cu, Zn y Ti, preferentemente seleccionados del grupo que consta de Ag, Au y Cu, en cada caso sus aleaciones y/o mezclas de los

mismos. Además, el porcentaje de al menos un metal semitransparente, determinado mediante RFA, se encuentra preferentemente en conjunto en  $\leq 10\%$  en peso, más preferentemente en un intervalo de en conjunto del  $0,03\%$  en peso al  $5,3\%$  en peso, y de manera incluso más preferente en un intervalo del  $0,1\%$  en peso al  $3,8\%$  en peso, en cada caso con respecto al peso total del pigmento de efecto dorado.

- 5 En una forma de realización, cada una de las capas de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención puede estar provista de una dotación, pudiendo comprender la dotación óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal, y comprendiendo o siendo los óxidos de metal, hidróxidos de metal, y/o hidratos de óxido de metal al menos un ion de metal, seleccionado del grupo de los metales que consta de Al, Ce, Zr o Sn, preferentemente Al, Zr o Sn. El porcentaje de dotación se encuentra preferentemente en conjunto en  $\leq 1\%$  en peso, más preferentemente en conjunto en  $\leq 0,5\%$  en peso y de manera incluso más preferente en conjunto en  $\leq 0,2\%$  en peso, en cada caso con respecto al peso total de los pigmentos de efecto dorados.

- 10 En una forma de realización especialmente preferente, todo el recubrimiento de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención puede comprender, además del estrato espaciador entre las capas 2 y 3, al menos un estrato espaciador adicional, que también está dispuesto fundamentalmente en paralelo respecto a la superficie del sustrato en forma de plaquitas no metálico. Preferentemente, los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención no presentan más de cuatro estratos espaciadores dentro de todo el recubrimiento, puesto que su calidad óptica entonces disminuye. De acuerdo con la invención, incluso si el pigmento de efecto dorado de acuerdo con la invención comprende más de un estrato espaciador, con respecto a todo el recubrimiento, no se encuentra un estrato espaciador ni en el primer sexto ni en el sexto sexto de todo el recubrimiento.

- 15 Los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención pueden presentar cualquier tamaño de partícula medio  $D_{50}$ . Los valores  $D_{50}$  de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención se encuentran preferentemente en un intervalo de  $3\ \mu\text{m}$  a  $350\ \mu\text{m}$ . Preferentemente, los valores  $D_{50}$  de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención se encuentran en un intervalo de  $4\ \mu\text{m}$  a  $211\ \mu\text{m}$ , más preferentemente en un intervalo de  $6\ \mu\text{m}$  a  $147\ \mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente en un intervalo de  $7\ \mu\text{m}$  a  $99\ \mu\text{m}$  y de manera incluso más preferente en un intervalo de  $8\ \mu\text{m}$  a  $56\ \mu\text{m}$ . De manera extraordinariamente preferente, los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención presentan un valor  $D_{50}$  en un intervalo de  $3$  a  $15\ \mu\text{m}$  o en un intervalo de  $10$  a  $35\ \mu\text{m}$  o en un intervalo de  $25$  a  $45\ \mu\text{m}$  o en un intervalo de  $30$  a  $65\ \mu\text{m}$  o en un intervalo de  $40$  a  $140\ \mu\text{m}$  o en un intervalo de  $135$  a  $250\ \mu\text{m}$ .

- 20 Los valores  $D_{10}$  de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención comprenden preferentemente un intervalo de  $1\ \mu\text{m}$  a  $120\ \mu\text{m}$ . De manera especialmente preferente, los valores  $D_{10}$  de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención se encuentran en un intervalo de  $1\ \mu\text{m}$  a  $5\ \mu\text{m}$  o en un intervalo de  $5\ \mu\text{m}$  a  $25\ \mu\text{m}$  o en un intervalo de  $10\ \mu\text{m}$  a  $30\ \mu\text{m}$  o en un intervalo de  $20\ \mu\text{m}$  a  $45\ \mu\text{m}$  o en un intervalo de  $25\ \mu\text{m}$  a  $65\ \mu\text{m}$  o en un intervalo de  $75$  a  $110\ \mu\text{m}$ .

- 25 Los valores  $D_{90}$  de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención comprenden preferentemente un intervalo de  $6\ \mu\text{m}$  a  $500\ \mu\text{m}$ . De manera especialmente preferente, los valores  $D_{90}$  de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención se encuentran en un intervalo de  $8\ \mu\text{m}$  a  $250\ \mu\text{m}$  o en un intervalo de  $10\ \mu\text{m}$  a  $150\ \mu\text{m}$  o en un intervalo de  $40\ \mu\text{m}$  a  $70\ \mu\text{m}$  o en un intervalo de  $68\ \mu\text{m}$  a  $110\ \mu\text{m}$  o en un intervalo de  $120\ \mu\text{m}$  a  $180\ \mu\text{m}$  o en un intervalo de  $400$  a  $490\ \mu\text{m}$ .

- 30 El valor  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  o  $D_{90}$  de la distribución de frecuencia acumulada de la función de distribución de tamaño de volumen promedio, tal como se obtiene por métodos de difracción láser, indica que el  $10\%$ , el  $50\%$  o el  $90\%$  de los pigmentos de efecto medidos presentan un diámetro de volumen promedio que es igual o menor que el valor respectivamente indicado. En este sentido, la curva de distribución de tamaño de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención se determina con el aparato Mastersizer 2000 de la empresa Malvern de acuerdo con las indicaciones del fabricante. La evaluación de las señales de luz dispersa se realiza según la teoría de Fraunhofer, que también incluye comportamientos de refracción y de absorción de las partículas.

- 35 En una forma de realización preferente, los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención poseen una luz  $\Delta D$ , definida como  $\Delta D = \frac{D_{90}-D_{10}}{D_{50}}$ , en un intervalo de  $0,7$  a  $2,0$ , preferentemente en un intervalo de  $0,7$  a  $1,5$ , más preferentemente en un intervalo de  $0,8$  a  $1,3$ , más preferentemente en un intervalo de  $0,8$  a  $1,2$  y de manera incluso más preferente en un intervalo de  $0,85$  a  $1,1$ . Las ventajas de una estrecha clasificación por tamaños con respecto a la pureza cromática y/o al brillo de los pigmentos de efecto resultantes se describen, por ejemplo, en los documentos EP 2 217 664 A1, EP 2 346 950 A1, EP 2 356 181 A1, EP 2 346 949 A1, EP 2 367 889 A1.

Los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención pueden prepararse como sigue:

- suspensión de los sustratos en forma de plaquitas no metálicos en agua a una temperatura en un intervalo de  $50$  a  $100\ ^\circ\text{C}$ ,
- aplicación opcional de una capa no calcinada, que comprende o consta de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/o hidrato de óxido de estaño, por la adición de una sal de estaño soluble en agua con adición simultánea de una solución cáustica mineral,

- aplicación secuencial de tres capas A, B y C no calcinadas en forma de óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal, siendo el ion de metal un ion de metal seleccionado del grupo de los metales que constan de Fe, Sn, Ti y Zr, y siendo al menos uno de estos iones de metal un ion de hierro, por la adición secuencial de tres sales de metal solubles en agua, en cada caso con la adición simultánea de solución cáustica mineral, siendo la segunda sal de metal soluble en agua (para generar la capa B), con respecto al ion de metal, distinta de las otras dos sales de metal solubles en agua para generar la capa A o la capa C,
- separación de los sustratos recubiertos de la/s solución/soluciones de recubrimiento, lavado opcional y/o secado opcional de los sustratos recubiertos,
- calcinación de los sustratos recubiertos a temperaturas en un intervalo de 450 °C a 990 °C, preferentemente en un intervalo de 625 °C a 890 °C y más preferentemente en un intervalo de 750 °C a 860 °C, obteniendo los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención que comprenden al menos un estrato espaciador.

En una forma de realización preferente, los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención se preparan según el procedimiento anterior.

La aplicación, preferentemente deposición, de los respectivos óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal se realiza preferentemente con valor de pH constante en un intervalo de pH de 1,4 a 10,0 dependiendo de la sal de metal.

Adicionalmente a los al menos tres óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal aplicados secuencialmente, con preferencia depositados, pueden aplicarse evidentemente óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal adicionales previamente y/o a continuación, de manera que por debajo o por encima de la capa 2/estrato espaciador/capa 3 pueden estar dispuestas capas adicionales.

Durante la calcinación, de manera sorprendente, presumiblemente los iones de metal existentes en la capa B se difunden en la capa A y/o la capa C configurando óxidos de metal mixtos y/o hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal mixtos y/o mezclas de óxidos de metal y/o hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal en la capa A y/o la capa C. A causa de la difusión de los iones de metal desde la capa B a la capa A y/o la capa C, durante la calcinación se configuran las capas 2 y 3 así como el estrato espaciador intermedio, comprendiendo al menos una de las dos capas 2 y 3 al menos dos iones de metal distintos. Por lo tanto, a partir de las originalmente tres capas A, B y C depositadas una tras otra, durante la calcinación se producen las capas 2 y 3 así como el estrato espaciador intermedio, comprendiendo al menos una de las dos capas 2 y 3 al menos dos iones de metal distintos, de los cuales uno es al menos un ion de hierro.

Se supone que, entre otras cosas, la distinta movilidad de los óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal entre sí durante la calcinación es responsable de la configuración del estrato espaciador.

En una forma de realización especialmente preferente, el primero y el tercero de los óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal aplicados secuencialmente, con preferencia depositados, comprenden al menos un ion de metal, seleccionado del grupo de los metales que constan de Sn, Ti y Zr. El primer y el tercer óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal generan, tras la aplicación, la capa A o la capa C. El segundo de los tres óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal aplicados secuencialmente, con preferencia depositados, genera la capa B y comprende al menos un ion de hierro. En la capa A y la capa C, los óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal aplicados secuencialmente, con preferencia depositados, pueden ser iguales o distintos entre sí con respecto al o a los ion(es) de metal.

En una forma de realización preferente, el primero y el tercero de los óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal aplicados secuencialmente, con preferencia depositados, comprenden respectivamente al menos un ion de hierro. El primer y el tercer óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal generan, tras la aplicación, la capa A o la capa C. El segundo de los tres óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal aplicados secuencialmente, con preferencia depositados, genera la capa B y comprende al menos un ion de metal, seleccionado del grupo de los metales que constan de Sn, Ti y Zr.

La aplicación, preferentemente deposición, de los respectivos óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal se realiza también en este caso preferentemente con valor de pH constante en un intervalo de pH de 1,4 a 10,0 dependiendo de la sal de metal.

Se supone que, durante la calcinación, los iones de metal existentes en la capa B se difunden al menos a la capa C configurando óxidos de metal mixtos y/o hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal mixtos y/o mezclas de óxidos de metal y/o hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal en la capa C. A causa de la difusión de los iones de metal desde la capa B al menos a la capa C, durante la calcinación se configuran la capa 3 de acuerdo con la invención así como el estrato espaciador. Por lo tanto, a partir de las originalmente dos capas B y C depositadas una tras otra, durante la calcinación se producen la capa 3 así como el estrato espaciador, comprendiendo al menos la capa 3 al menos dos iones de metal distintos. En este caso, ya está presente la capa 2. Se denomina capa 2 a la capa más exterior del sustrato en forma de plaquitas no metálico calcinado, recubierto de manera sencilla o múltiples veces, utilizado como material de partida.

En una forma de realización especialmente preferente, los dos o tres óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal aplicados secuencialmente, con preferencia depositados, para generar las capas B y C o A, B y C no comprenden ningún ion de metal, seleccionado del grupo de los metales que constan de Si, Mg y Al.

5 En lo sucesivo, se explican con más detalle realizaciones anteriores a modo de ejemplo mediante distintos recubrimientos.

Si se agrega, por ejemplo, sucesivamente una sal de titanio(IV) soluble en agua, una sal de hierro(III) soluble en agua y nuevamente una sal de titanio(IV) soluble en agua a una suspensión de un sustrato en forma de plaquitas no metálico opcionalmente recubierto, se produce durante la calcinación final, observado en la sección transversal de microscopio electrónico de barrido a partir del sustrato, seguida del recubrimiento opcionalmente ya existente, una capa 2 que comprende un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal, comprendiendo o siendo los iones de metal del óxido de metal, del hidróxido de metal y/o del hidrato de óxido de metal iones de titanio y/o iones de hierro, un estrato espaciador así como una capa 3 que comprende un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal, comprendiendo o siendo los iones de metal del óxido de metal, del hidróxido de metal y/o del hidrato de óxido de metal iones de titanio y/o iones de hierro. Al menos una de las capas, que comprende un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal, comprendiendo o siendo los iones de metal del óxido de metal, del hidróxido de metal y/o del hidrato de óxido de metal iones de titanio y/o iones de hierro, contiene un titanato de hierro, preferentemente pseudobrookita y/o pseudorutilo.

Si se agrega, por ejemplo, sucesivamente una sal de hierro(III) soluble en agua, una sal de estaño(IV) soluble en agua y una sal de titanio(IV) soluble en agua a una suspensión de un sustrato en forma de plaquitas no metálico opcionalmente recubierto, se produce durante la calcinación final, observado en la sección transversal de microscopio electrónico de barrido a partir del sustrato, seguida del recubrimiento opcionalmente ya existente, una capa 2 que comprende un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal, comprendiendo o siendo los iones de metal del óxido de metal, del hidróxido de metal y/o del hidrato de óxido de metal iones de hierro y/o iones de estaño, un estrato espaciador así como una capa 3 que comprende un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal, comprendiendo o siendo los iones de metal del óxido de metal, del hidróxido de metal y/o del hidrato de óxido de metal iones de estaño y/o iones de titanio.

Si se agrega, por ejemplo, una sal de hierro(III) soluble en agua a una suspensión de un sustrato en forma de plaquitas no metálico opcionalmente recubierto, se calcina tras la deposición de óxido de hierro, hidróxido de hierro y/o hidrato de óxido de hierro, tras la calcinación este producto se vuelve a suspender y se agrega sucesivamente una sal de estaño(IV) soluble en agua así como nuevamente una sal de hierro(III) soluble en agua, se produce durante la nueva calcinación final, observado en la sección transversal de microscopio electrónico de barrido a partir del sustrato, seguido del recubrimiento opcionalmente ya presente así como de la capa 2 que comprende un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal, comprendiendo o siendo el ion de metal del óxido de metal, del hidróxido de metal y/o del hidrato de óxido de metal iones de hierro, un estrato espaciador así como una capa 3 que comprende un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal, comprendiendo o siendo los iones de metal del óxido de metal, del hidróxido de metal y/o del hidrato de óxido de metal iones de estaño y/o iones de hierro.

Si los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención, adicionalmente a los al menos dos o tres óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal aplicados secuencialmente, con preferencia depositados, presentan óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal adicionales que comprenden capas, entonces pueden configurarse también dentro de las capas adicionales estratos espaciadores adicionales, siempre que se respeten las etapas de procedimiento descritas anteriormente para los dos o tres óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal aplicados secuencialmente, con preferencia depositados.

Los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención pueden estar provistos opcionalmente de al menos una capa protectora exterior, que aumenta aún más la estabilidad a la intemperie y/o la estabilidad química y/o reduce aún más la fotoactividad. La resistencia a los rayos UV así como la estabilidad al agua de condensación se determinaron de acuerdo con las siguientes realizaciones en las secciones IIj "Resistencia a los rayos UV" o III "Ensayo de agua de condensación".

La capa protectora opcionalmente existente comprende óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal, cuyos iones de metal se seleccionan del grupo de los metales que constan de Si, Ce, Cr, Al, Zr, Zn y mezclas de los mismos, preferentemente del grupo de los metales Si, Ce, Al, Zr y mezclas de los mismos. En este sentido, el porcentaje de la capa protectora opcionalmente existente se encuentra preferentemente en un intervalo del 0,1 % en peso al 7,0 % en peso, más preferentemente en un intervalo del 0,2 % en peso al 5,2 % en peso, y de manera incluso más preferente en un intervalo del 0,3 % en peso al 3,1 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del pigmento de efecto dorado de acuerdo con la invención.

55 Además, la capa protectora opcionalmente existente puede estar modificados superficialmente, por ejemplo, por silanos. A este respecto, los silanos pueden no presentar ningún grupo de enlace funcional o uno o varios grupo(s) de enlace funcional(es). Los silanos con al menos un grupo de enlace funcional también se denominan en lo sucesivo silanos organofuncionales.

Por ejemplo, uno o varios silanos pueden estar aplicados sobre esta capa protectora exterior.

En el caso de los silanos, se trata de alquilsilanos con restos alquilo ramificados o no ramificados con 1 a 24 átomos de C, preferentemente de 6 a 18 átomos de C.

5 En otra forma de realización preferente, el silano sin grupo de enlace funcional es un alquilsilano. El alquilsilano presenta preferentemente la fórmula  $R_{(4-z)}Si(X)_z$ . En este sentido, z es un número entero de 1 a 3, R es una cadena de alquilo sustituida o no sustituida, ramificada o no ramificada con 10 a 22 átomos de C, y X representa un grupo halógeno y/o alcoxi. Resultan preferentes alquilsilanos con cadenas de alquilo con al menos 12 átomos de C. R también puede estar unido cíclicamente a Si, siendo en este caso z habitualmente 2.

10 En otra forma de realización, también puede utilizarse además un silano organofuncional, que posibilita un enlace químico a un plástico, un aglutinante de un barniz o una pintura, etc. para la modificación de superficies. Los grupos funcionales del silano organofuncional también pueden denominarse grupos de acoplamiento o grupos de enlace funcionales, y se seleccionan preferentemente del grupo que consta de hidroxilo, amino, acrílico, metacrílico, vinílico, epoxi, isocianato, ciano y mezclas de los mismos.

15 Los silanos organofuncionales usados preferentemente como agentes de modificación de superficies, que presentan grupos funcionales adecuados, están disponibles comercialmente y se preparan, por ejemplo, por la empresa Evonik y se distribuyen con el nombre comercial "Dynasylan". Otros productos pueden adquirirse por la empresa Momentive (silanos Silquest) o por la empresa Wacker, por ejemplo, silanos estándar o silanos  $\alpha$  del grupo de productos GENIOSIL.

20 Ejemplos de ello son 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (Dynasylan MEMO, Silquest A-174NT), viniltri(m)etoxisilano (Dynasylan VTMO o VTEO, Silquest A-151 o A-171), metiltri(m)etoxisilano (Dynasylan MTMS o MTES), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (Dynasylan MTMO; Silquest A-189), 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (Dynasylan GLYMO, Silquest A-187), tris[3-(trimetoxisilil)propil]isocianurato (Silquest Y-11597), bis[(3-trietoxisilil)propil]tetrasulfuro (Silquest A-1289), bis[3-(trietoxisilil)propil]disulfuro (Silquest A-1589), beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano (Silquest A-186), bis(trietoxisilil)etano (Silquest Y-9805), gamma-isocianatopropiltrimetoxisilano (Silquest A-Link 35, GENIOSIL GF40), metacriloximetiltri(m)etoxisilano (GENIOSIL XL 33, XL 36), (metacriloximetil)(m)etiltrimetoxisilano (GENIOSIL XL 32, XL 34), (isocianatometil)metildimetoxisilano, (isocianatometil)trimetoxisilano, anhídrido del ácido 3-(trietoxisilil)propilsuccínico (GENIOSIL GF 20), (metacriloximetil)metildietoxisilano, 2-acrililoiloxietilmetildimetoxisilano, 2-metacriloxietiltrimetoxisilano, 3-acriloxipropilmetildimetoxisilano, 2-acriloxietiltrimetoxisilano, 2-metacriloxietiltriethoxisilano, 3-acriloxipropiltrimetoxisilano, 3-acriloxipropiltripropoxisilano, 3-metacriloxipropiltriethoxisilano, 3-metacriloxipropiltriacetoxisilano, 3-metacriloxipropilmetildimetoxisilano, viniltriclorosilano, viniltrimetoxisilano (GENIOSIL XL 10), viniltris(2-metoxietoxi)silano (GENIOSIL GF 58), viniltriacetoxisilano o mezclas de los mismos.

35 Preferentemente, se usan como silanos organofuncionales 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (Dynasylan MEMO, Silquest A-174NT), viniltri(m)etoxisilano (Dynasylan VTMO o VTEO, Silquest A-151 o A-171), metiltri(m)etoxisilano (Dynasylan MTMS o MTES), beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano (Silquest A-186), bis(trietoxisilil)etano (Silquest Y-9805), gamma-isocianatopropiltrimetoxisilano (Silquest A-Link 35, GENIOSIL GF40), metacriloximetiltri(m)etoxisilano (GENIOSIL XL 33, XL 36), (metacriloximetil)(m)etiltrimetoxisilano (GENIOSIL XL 32, XL 34), anhídrido del ácido 3-(trietoxisilil)propilsuccínico (GENIOSIL GF 20), viniltrimetoxisilano (GENIOSIL XL 10) y/o viniltris(2-metoxietoxi)silano (GENIOSIL GF 58).

40 Pero también es posible aplicar otros silanos organofuncionales sobre la partícula de acuerdo con la invención o los pigmentos de acuerdo con la invención.

45 Además, se pueden utilizar, por ejemplo, prehidrolizados acuosos comercialmente disponibles por la empresa Degussa. A esto pertenecen, entre otras cosas, aminosilano acuoso (Dynasylan Hydrosil 1151), siloxano amino-/alquilofuncional acuoso (Dynasylan Hydrosil 2627 o 2909), siloxano diaminofuncional acuoso (Dynasylan Hydrosil 2776), siloxano epoxifuncional acuoso (Dynasylan Hydrosil 2926), oligosiloxano amino-/alquilofuncional acuoso (Dynasylan 1146), oligosiloxano vinil-/alquilofuncional acuoso (Dynasylan 6598), vinilsilano oligomérico (Dynasylan 6490) o silano alquilofuncional oligomérico de cadena corta (Dynasylan 9896).

50 En una forma de realización preferente, la mezcla de silano organofuncional contiene, además de al menos un silano sin grupo de enlace funcional, al menos un silano aminofuncional. La función amino es un grupo funcional que puede someterse a una o varias interacciones químicas con los grupos existentes la mayoría de las veces en aglutinantes. Esto puede incluir un enlace covalente, tal como, por ejemplo, con funciones isocianato o carboxilo del aglutinante, o enlaces transversales de hidrógeno tal como con funciones OH o COOR o incluso interacciones iónicas. Por eso, una función amino es muy adecuada para la finalidad del enlace químico del pigmento a aglutinantes de distintos tipos.

55 Para ello, se usan preferentemente los siguientes compuestos: 3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasylan AMMO; Silquest A-1110), 3-aminopropiltriethoxisilano (Dynasylan AMEO), [3-(2-aminoetil)aminopropil]trimetoxisilano (Dynasylan DAMO, Silquest A-1120), [3-(2-aminoetil)aminopropil]triethoxisilano, trimetoxisilano triaminofuncional (Silquest A-1130), bis-(gamma-trimetoxisilil)propilamina (Silquest A-1170), N-etil-gamma-aminoisobutiltrimetoxisilano (Silquest A-Link 15), N-fenil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano (Silquest Y-9669), 4-amino-3,3-

dimetilbutiltrimetoxisilano (Silquest A-1637), N-ciclohexilaminometilmetildietoxisilano (GENIOSIL XL 924), N-ciclohexilaminometiltrietoxisilano (GENIOSIL XL 926), N-fenilaminometiltrimetoxisilano (GENIOSIL XL 973) o sus mezclas.

5 En una forma de realización preferente, la capa protectora opcionalmente existente presenta la composición revelada en las respectivas reivindicaciones principales de los documentos WO 2006/021386 A1, WO 2012/130897 A1 o WO 2014/053454 A1.

10 Además, los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención pueden estar provistos de una modificación de superficies, que facilita, por ejemplo, la incorporación de los pigmentos de efecto en distintos medios. En el caso del uso de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención, por ejemplo, en barnices en polvo, los pigmentos de efecto presentan preferentemente una de las modificaciones de superficies reveladas en las reivindicaciones principales de los documentos EP 2 698 403 A1 o EP 2 576 702 A1. Como alternativa, los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención pueden presentar un recubrimiento exterior de acuerdo con el documento WO 2006/136435 A2, reivindicación 32, que se aplica preferentemente por el procedimiento de secado por pulverización documento WO 2006/136435 A2, reivindicación 1.

15 En el caso del uso de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención en formulaciones cosméticas, puede facilitarse, por ejemplo, su incorporación en sistemas de emulsión de aceite/agua, agua/aceite o agua/Si por una ocupación superficial hidrófoba, por ejemplo, con trietoxicaprililsilano (INCI: Triethoxy Caprylylsilan), y puede lograrse una mayor estabilidad de emulsión.

20 Los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención también se pueden utilizar en mezclas con pigmentos transparentes y/o cubrientes (in)orgánicos blancos, multicolor, negros y/o pigmentos de efecto metálico y/o pigmentos nacarados y/o cargas en la aplicación respectivamente deseada. La cantidad en la que se emplean los pigmentos dorados de acuerdo con la invención depende de la respectiva aplicación así como del efecto óptico que va a obtenerse.

25 Los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención pueden utilizarse en formulaciones cosméticas, plásticos, láminas, productos textiles, materiales cerámicos, vidrios, colorantes, tintas de impresión, tintas, barnices y barnices en polvo. Además, los pigmentos de efecto transparentes de acuerdo con la invención también pueden usarse para aplicaciones funcionales, tales como, por ejemplo, marcado láser, películas para invernaderos o películas de uso agrícola.

30 En formulaciones cosméticas, tales como, por ejemplo, polvos de talco, polvos faciales, polvos compactos o sueltos, crema en polvo, maquillaje de ojos tal como sombra de ojos, máscara de pestañas, delineador de ojos, delineador de ojos líquido, lápiz de cejas, protector labial, barra de labios, brillo de labios, delineador de labios, composiciones de peinado tales como laca, espuma para el pelo, fijador para el pelo, cera para el pelo, máscara capilar, tintes para el pelo permanentes o semipermanentes, tintes para el pelo temporales, composiciones para el cuidado de la piel tales como lociones, geles, emulsiones, composiciones de esmalte de uñas, los pigmentos de efecto transparentes de acuerdo con la invención pueden combinarse con materias primas, sustancias auxiliares y principios activos adecuados para la respectiva aplicación. La concentración total de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención en la formulación cosmética puede encontrarse entre el 0,001 % en peso para productos que se eliminan al enjuagar y el 40,0 % en peso para productos de aplicación prolongada, en cada caso con respecto al peso total de la formulación.

40 En otra forma de realización, los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención pueden estar presentar en forma de partícula compacta. Por forma de partícula compacta se entienden pellets en forma de preferentemente cilindros y/o bolitas. En este sentido, los cilindros presentan preferentemente un diámetro en un intervalo de 0,2 cm a 4,2 cm, más preferentemente en un intervalo de 0,5 cm a 2,3 cm y de manera incluso más preferente en un intervalo del 0,7 cm a 1,7 cm, y preferentemente una longitud en un intervalo de 0,2 cm a 7,1 cm, más preferentemente en un intervalo de 0,6 cm a 5,3 cm, y de manera incluso más preferente en un intervalo de 0,8 cm a 3,7 cm. Las bolitas presentan preferentemente un radio de  $\leq 1$  cm, más preferentemente en un intervalo de 0,2 cm a 0,7 cm, y de manera incluso más preferente en un intervalo de 0,3 cm a 0,5 cm.

45 En una forma de realización preferente, la presente invención se refiere a un pigmento de efecto dorado que comprende un sustrato en forma de plaquitas no metálico, preferentemente una plaquita de mica sintética o una plaquita de vidrio, y un recubrimiento aplicado sobre este, comprendiendo el recubrimiento

50 a) opcionalmente una capa 1, que comprende o consta de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/o hidrato de óxido de estaño,

b) una capa 2 que comprende al menos un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal, siendo el ion de metal al menos un ion de metal seleccionado del grupo de los metales que constan de Ti y Fe,

55 c) una capa 3 que comprende al menos un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal, comprendiendo el ion de metal al menos un ion de metal seleccionado del grupo de los metales que constan de Ti y Fe.

5 comprendiendo al menos una de las capas 2 o 3 al menos un ion de hierro, encontrándose el porcentaje de hierro en un intervalo del 4 % en peso al 19 % en peso, encontrándose la relación de peso de Ti respecto a Fe en un intervalo de 3 a 10, respectivamente determinado a través de RFA, respectivamente calculado como óxido de metal y respectivamente con respecto al peso total del pigmento de efecto dorado, estando interrumpidas las capas 2 y 3 por un estrato espaciador de la altura  $h_a$  en un intervalo de 21 nm a 76 nm y presentando los pigmentos de efecto dorados una luz en un intervalo de 0,9 a 1,3, encontrándose los grosores de capa medios de las capas 2 y 3 respectivamente en un intervalo de 60 nm a 170 nm.

10 En una forma de realización especialmente preferente, la presente invención se refiere a un pigmento de efecto transparente que comprende un sustrato en forma de plaquitas no metálico, preferentemente una plaquita de mica sintética o una plaquita de vidrio, y un recubrimiento aplicado sobre este, comprendiendo el recubrimiento

a) opcionalmente una capa 1, que comprende o consta de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/o hidrato de óxido de estaño,

b) una capa 2 que comprende al menos un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal, siendo los iones de metal al menos dos iones de metal seleccionado del grupo de los metales que constan de Fe, Ti y Zr,

15 c) una capa 3 que comprende al menos un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal, siendo los iones de metal al menos dos iones de metal seleccionado del grupo de los metales que constan de Fe, Ti y Zr,

20 comprendiendo las capas 2 o 3 al menos dos iones de metal distintos y siendo al menos uno de los dos iones de metal distintos un ion de hierro, estando interrumpidas las capas 2 y 3 por un estrato espaciador, y encontrándose el contenido de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/o hidrato de óxido de estaño en un intervalo del 0 % en peso al 2 % en peso, preferentemente en un intervalo del 0,1 % en peso al 1,6 % en peso, más preferentemente en un intervalo del 0,2 % en peso al 1,3 % en peso, de manera especialmente preferente en un intervalo del 0,3 % en peso al 1,2 % en peso, y más preferentemente en un intervalo del 0,4 % en peso al 0,9 % en peso, respectivamente determinado a través de RFA, respectivamente calculado como dióxido de estaño y en cada caso con respecto al peso total del pigmento de efecto dorado, y encontrándose el porcentaje de óxido de hierro, hidróxido de hierro y/o hidrato de óxido de hierro en el pigmento de efecto dorado en un intervalo del 1 % en peso al 45 % en peso, determinado mediante RFA y con respecto al peso total del pigmento de efecto dorado, y encontrándose los grosores de capa medios de las capas 2 y 3 respectivamente en un intervalo de 60 nm a 170 nm.

25 En una forma de realización especialmente preferente, la presente invención se refiere a un pigmento de efecto transparente que comprende un sustrato en forma de plaquitas no metálico, preferentemente una plaquita de mica sintética o una plaquita de vidrio, y un recubrimiento aplicado sobre este, comprendiendo el recubrimiento

a) opcionalmente una capa 1, que comprende o consta de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/o hidrato de óxido de estaño,

35 b) una capa 2 que comprende al menos un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal, siendo los iones de metal al menos dos iones de metal seleccionado del grupo de los metales que constan de Fe, Sn, Ti y Zr,

c) una capa 3 que comprende al menos un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal, siendo los iones de metal al menos dos iones de metal seleccionado del grupo de los metales que constan de Fe, Sn, Ti y Zr,

40 comprendiendo las capas 2 o 3 al menos dos iones de metal distintos y siendo al menos uno de los dos iones de metal distintos un ion de hierro, estando interrumpidas las capas 2 y 3 por un estrato espaciador, encontrándose el porcentaje de óxido de hierro, hidróxido de hierro y/o hidrato de óxido de hierro en el pigmento de efecto dorado en un intervalo del 1 % en peso al 45 % en peso, determinado mediante RFA y con respecto al peso total del pigmento de efecto dorado, y encontrándose los grosores de capa medios de las capas 2 y 3 respectivamente en un intervalo de 60 nm a 170 nm, y comprendiendo todo el recubrimiento capas adicionales de alta y/o baja refracción, y comprendiendo el pigmento de efecto dorado al menos un estrato adicional que discurre fundamentalmente en paralelo respecto a la superficie del sustrato en forma de plaquitas no metálico de la altura  $h_a$  en un intervalo de 23 nm a 75 nm, preferentemente en un intervalo de 26 nm a 57 nm.

45 En una forma de realización preferente, la presente invención se refiere a un pigmento de efecto dorado que comprende un sustrato en forma de plaquitas no metálico, preferentemente una plaquita de mica sintética o una plaquita de vidrio, y un recubrimiento aplicado sobre este, comprendiendo el recubrimiento

a) opcionalmente una capa 1, que comprende o consta de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/o hidrato de óxido de estaño,

55 b) una capa 2 que comprende al menos un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal, comprendiendo el ion de metal al menos un ion de metal seleccionado del grupo de los metales que constan de Ti y Fe,

c) una capa 3 que comprende al menos un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal, comprendiendo el ion de metal al menos un ion de metal seleccionado del grupo de los metales que constan de Ti y Fe,

5 comprendiendo al menos una de las capas 2 o 3 al menos un ion de hierro, encontrándose el porcentaje de óxido de hierro, hidróxido de hierro y/o hidrato de óxido de hierro en el pigmento de efecto dorado en un intervalo del 1 % en peso al 45 % en peso, determinado mediante RFA y con respecto al peso total del pigmento de efecto dorado, y encontrándose los grosores de capa medios de las capas 2 y 3 respectivamente en un intervalo de 60 nm a 170 nm, y encontrándose el cociente del grosor de capa medio de la capa 2 y del grosor de capa medio de la capa 3 en un intervalo de 0,4 a 1,4.

10 En una forma de realización especialmente preferente, la presente invención se refiere a un pigmento de efecto transparente que comprende un sustrato en forma de plaquitas no metálico, preferentemente una plaquita de mica sintética o una plaquita de vidrio, y un recubrimiento aplicado sobre este, comprendiendo el recubrimiento

a) opcionalmente una capa 1, que comprende o consta de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/o hidrato de óxido de estaño,

15 b) una capa 2 que comprende al menos un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal, siendo los iones de metal al menos dos iones de metal seleccionado del grupo de los metales que constan de Fe, Ti y Zr,

c) una capa 3 que comprende al menos un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal, comprendiendo los iones de metal al menos dos iones de metal seleccionados del grupo de los metales que constan de Fe, Ti y Zr,

20 comprendiendo las capas 2 o 3 al menos dos iones de metal distintos y siendo al menos uno de los dos iones de metal distintos un ion de hierro, encontrándose el porcentaje de óxido de hierro, hidróxido de hierro y/o hidrato de óxido de hierro en el pigmento de efecto dorado en un intervalo del 1 % en peso al 45 % en peso, determinado mediante RFA y con respecto al peso total del pigmento de efecto dorado, y encontrándose los grosores de capa medios de las capas 2 y 3 respectivamente en un intervalo de 60 nm a 170 nm, y encontrándose el cociente del grosor de capa medio de la capa 2 y del grosor de capa medio de la capa 3 en un intervalo de 0,5 a 2,1, y encontrándose el ángulo de matiz  $h^*$  en el espacio cromático CIE-LCh en un intervalo de 45° a 135°.

En otra forma de realización, la presente invención se refiere a un pigmento de efecto dorado que comprende un sustrato en forma de plaquitas no metálico, preferentemente una plaquita de mica sintética o una plaquita de vidrio, y un recubrimiento aplicado sobre este, estando interrumpido el recubrimiento por al menos un estrato espaciador que se encuentra fundamentalmente en paralelo respecto a la superficie del sustrato en forma de plaquitas no metálico, y estando obtenido el pigmento de efecto por i) aplicación opcional de una capa de óxido de estaño, de hidróxido de estaño y/o de hidrato de óxido de estaño sobre el sustrato en forma de plaquitas no metálico, ii) aplicación de tres óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal no calcinados, siendo el ion de metal un ion de metal seleccionado del grupo de los metales Fe, Sn, Ti y Zr, y siendo al menos uno de estos iones de metal un ion de hierro, el cual, como segundo óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal no calcinado que va a aplicarse, es distinto de ambos en cuanto al material, y está proporcionado de tal manera que puede difundirse en al menos uno de los otros óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal no calcinados, así como iii) calcinación del producto obtenido en la etapa ii) a una temperatura en un intervalo de 430 °C a 930 °C.

En una forma de realización incluso más preferente, la presente invención se refiere a un pigmento de efecto dorado que comprende un sustrato en forma de plaquitas no metálico, preferentemente una plaquita de mica sintética o una plaquita de vidrio, y un recubrimiento aplicado sobre este, estando interrumpido el recubrimiento por al menos un estrato espaciador, de la altura  $h_a$  en un intervalo de 22 nm a 61 nm, que se encuentra fundamentalmente en paralelo respecto a la superficie del sustrato en forma de plaquitas no metálico, y estando obtenido el pigmento de efecto por i) aplicación opcional de una capa de óxido de estaño, de hidróxido de estaño y/o de hidrato de óxido de estaño usando una sal de estaño(IV) soluble en agua sobre el sustrato en forma de plaquitas no metálico, ii) aplicación secuencial de una primera capa A usando una sal de titanio(IV) soluble en agua, de una segunda capa B usando una sal de hierro(III) soluble en agua, de una tercera capa C usando una sal de titanio(IV) soluble en agua, y iii) calcinación del producto obtenido en la etapa ii) a una temperatura en un intervalo de 690 °C a 910 °C, encontrándose la relación de peso de Ti respecto a Fe, determinada mediante RFA, calculada como metal elemental y con respecto al peso total del pigmento de efecto dorado, se encuentra en un intervalo de 1,5 a 24.

A continuación, la invención se explica con más detalle por algunos ejemplos, pero los ejemplos no limitan la invención. Todas las indicaciones en % de los ejemplos y ejemplos comparativos deben entenderse como % en peso.

### I Preparación de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención

#### Ejemplo 1

55 200 g de plaquitas de mica sintéticas (plaquitas de fluoroflogopita) con una distribución del tamaño de partícula según MALVERN Mastersizer MS 2000:  $D_{10}=25 \mu\text{m}$ ,  $D_{50}=55 \mu\text{m}$ ,  $D_{90}=100 \mu\text{m}$ , luz  $\Delta D = 1,36$ ) se suspendieron en 1300 ml

de agua completamente desalinizada y se calentaron a 85 °C con agitación. El valor de pH de la suspensión disminuyó a un pH de 2,2. Por la adición de 100 g de una solución de cloruro de estaño de la concentración  $c(\text{Sn})=12$  g/l, se depositó una capa de óxido de estaño sobre la superficie de las plaquitas de mica sintéticas. Después, se redujo el valor de pH con HCl diluido a un pH de 1,9 y luego se añadió por dosificación una solución de 250 ml de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2$ /l de agua completamente desalinizada) a la suspensión. Tras finalizar la adición, se siguió agitando durante 10 minutos y a continuación se ajustó el valor de pH a un pH de 2,6. A continuación, se dosificaron 12 ml de una solución de cloruro de hierro acuosa con una densidad de 1,42 g/cm<sup>3</sup>. Tras la dosificación realizada, se siguió agitando de nuevo durante 10 minutos y, por la adición de 100 ml de solución de cloruro de estaño de la concentración  $c(\text{Sn})=12$  g/l, se depositó una capa final adicional de óxido de estaño. A continuación, se añadieron por dosificación 250 ml de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2$ /l de agua completamente desalinizada) a la suspensión. A continuación, se dosificaron tras 10 minutos 12 ml de una solución de cloruro de hierro acuosa con una densidad de 1,42 g/cm<sup>3</sup>. 15 minutos después de la adición realizada, la suspensión se eliminó por filtración y se lavó la torta de filtro. La torta de filtro se secó y se calcinó durante 60 minutos a 900 °C. Se obtuvieron pigmentos de efecto dorados de alto brillo extremadamente cromáticos.

#### 15 Ejemplo 2

200 g de plaquitas de mica sintéticas (plaquitas de fluoroflogopita) con una distribución del tamaño de partícula según MALVERN Mastersizer MS 2000:  $D_{10}=10$  µm,  $D_{50}=22$  µm,  $D_{90}=40$  µm, se suspendieron en 1300 ml de agua completamente desalinizada y se calentaron a 85 °C con agitación. El valor de pH de la suspensión disminuyó a un pH de 2,2. Por la adición de 60 g de una solución de cloruro de estaño de la concentración  $c(\text{Sn})=12$  g/l, se depositó una capa de óxido de estaño sobre la superficie de las plaquitas de vidrio. A continuación, se redujo el valor de pH de la suspensión a un pH de 1,9 y luego se añadió por dosificación una solución de 500 ml de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2$ /l de agua completamente desalinizada) a la suspensión. Tras finalizar la adición, se siguió agitando durante 10 minutos y a continuación se ajustó el valor de pH a un pH de 2,6. A continuación, se dosificaron 65 ml de una solución de cloruro de hierro acuosa con una densidad de 1,42 g/cm<sup>3</sup>. Tras la dosificación realizada, se siguió agitando de nuevo durante 10 minutos, se adaptó el valor de pH a un pH de 1,9 y se añadieron por dosificación 600 ml de una solución de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2$ /l de agua completamente desalinizada) a la suspensión. A continuación, se dosificó tras 10 minutos otra adición de 35 ml de una solución de cloruro de hierro acuosa con una densidad de 1,42 g/cm<sup>3</sup>. 15 minutos después de finalizar la adición, la suspensión se eliminó por filtración y se lavó la torta de filtro. La torta de filtro se secó y se calcinó durante 60 minutos a 850 °C. Se obtuvieron pigmentos de efecto dorados de alto brillo extremadamente cromáticos con muy buen poder cubriente.

#### 30 Ejemplo 3

200 g de plaquitas de vidrio con una distribución del tamaño de partícula según MALVERN Mastersizer MS 2000:  $D_{10}=34$  µm,  $D_{50}=57$  µm,  $D_{90}=96$  µm, se suspendieron en 1300 ml de agua completamente desalinizada y se calentaron a 85 °C con agitación. El valor de pH de la suspensión disminuyó a un pH de 2,2. Por la adición de 75 g de una solución de cloruro de estaño de la concentración  $c(\text{Sn})=12$  g/l, se depositó una capa de óxido de estaño sobre la superficie de las plaquitas de vidrio. Después, se redujo el valor de pH con HCl diluido a un pH de 2,0 y luego se añadió por dosificación una solución de 148 ml de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2$ /l de agua completamente desalinizada) a la suspensión. Tras finalizar la adición, se siguió agitando durante 10 minutos y a continuación se ajustó el valor de pH a un pH de 2,6. A continuación, se dosificaron 8 ml de una solución de cloruro de hierro acuosa con una densidad de 1,25 g/cm<sup>3</sup>. Tras la dosificación realizada, se siguió agitando de nuevo durante 10 minutos y, por la adición de 75 ml de solución de cloruro de estaño de la concentración  $c(\text{Sn})=12$  g/l, se depositó una capa final adicional de óxido de estaño. A continuación, se añadieron por dosificación 180 ml de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2$ /l de agua completamente desalinizada) a la suspensión. A continuación, se dosificaron tras 10 minutos 20 ml de una solución de cloruro de hierro acuosa con una densidad de 1,25 g/cm<sup>3</sup>. 15 minutos después de la última adición, la suspensión se eliminó por filtración y se lavó la torta de filtro. La torta de filtro se secó y se calcinó durante 60 minutos a 750 °C. Se obtuvieron pigmentos de efecto dorados de alto brillo extremadamente cromáticos.

#### 45 Ejemplo 4

200 g de plaquitas de mica sintéticas (plaquitas de fluoroflogopita) con una distribución del tamaño de partícula según MALVERN Mastersizer MS 2000:  $D_{10}=10$  µm,  $D_{50}=22$  µm,  $D_{90}=40$  µm, se suspendieron en 1300 ml de agua completamente desalinizada y se calentaron a 85 °C con agitación. Se redujo el valor de pH de la suspensión a un pH de 1,9 y luego se añadió por dosificación una solución de 580 ml de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2$ /l de agua completamente desalinizada) a la suspensión. Tras finalizar la adición, se siguió agitando durante 10 minutos y a continuación se ajustó el valor de pH a un pH de 2,6. A continuación, se dosificaron 80 ml de una solución de cloruro de hierro acuosa con una densidad de 1,25 g/cm<sup>3</sup>. Tras la dosificación realizada, se siguió agitando de nuevo durante 10 minutos, y a continuación se añadieron por dosificación 630 ml de una solución de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2$ /l de agua completamente desalinizada) a la suspensión. Después, se dosificó tras 10 minutos otra adición de 70 ml de una solución de cloruro de hierro acuosa con una densidad de 1,25 g/cm<sup>3</sup>. Tras la dosificación realizada, se siguió agitando otros 10 minutos, y a continuación se añadieron por dosificación 300 ml de una solución de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2$ /l de agua completamente desalinizada) a la suspensión. Después, se dosificó tras 10 minutos otra adición de 40 ml de una solución de cloruro de hierro acuosa con una densidad de 1,25 g/cm<sup>3</sup>. 15 minutos después de finalizar la adición, la suspensión se eliminó por filtración y se lavó la torta de filtro. La torta de filtro se secó y se calcinó durante 60 minutos a 850 °C. Se obtuvieron

pigmentos de efecto dorados de alto brillo extremadamente cromáticos con muy buen poder cubriente.

#### Ejemplo 5

200 g de plaquitas de mica sintéticas (plaquitas de fluoroflogopita) con una distribución del tamaño de partícula según MALVERN Mastersizer MS 2000:  $D_{10}=10\ \mu\text{m}$ ,  $D_{50}=22\ \mu\text{m}$ ,  $D_{90}=40\ \mu\text{m}$ , se suspendieron en 1300 ml de agua completamente desalinizada y se calentaron a  $85\ ^\circ\text{C}$  con agitación. El valor de pH de la suspensión disminuyó a un pH de 2,6. A continuación, se dosificaron 40 ml de una solución de cloruro de hierro acuosa con una densidad de  $1,42\ \text{g/cm}^3$ . Después, se siguió agitando durante 10 minutos, y se añadieron por dosificación, con un pH de 1,9, 560 ml de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2/\text{l}$  de agua completamente desalinizada) a la suspensión. Tras ajustar el valor de pH al valor inicial, se añadieron después 40 ml de una solución de cloruro de hierro acuosa con una densidad de  $1,42\ \text{g/cm}^3$  a la suspensión. A continuación, se dosificaron, con un valor de pH de 1,9, 600 ml de una solución de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2/\text{l}$  de agua completamente desalinizada) a la suspensión. Se efectuó otra adición de 15 ml de una solución de cloruro de hierro acuosa con una densidad de  $1,42\ \text{g/cm}^3$  y después se siguió agitando durante 120 minutos y se eliminó por filtración. La torta de filtro lavada se secó y se calcinó durante 45 minutos a  $800\ ^\circ\text{C}$ . Se obtuvieron pigmentos de efecto dorados de alto brillo extremadamente cromáticos con muy buen poder cubriente.

#### 15 Ejemplo 6

200 g de plaquitas de mica sintéticas (plaquitas de fluoroflogopita) con una distribución del tamaño de partícula según MALVERN Mastersizer MS 2000:  $D_{10}=10\ \mu\text{m}$ ,  $D_{50}=22\ \mu\text{m}$ ,  $D_{90}=40\ \mu\text{m}$ , se suspendieron en 1300 ml de agua completamente desalinizada y se calentaron a  $85\ ^\circ\text{C}$  con agitación. Por la adición de 75 g de una solución de cloruro de estaño de la concentración  $c(\text{Sn})=12\ \text{g/l}$  con un pH de 2,2, se depositó una capa de óxido de estaño sobre la superficie del sustrato. Se redujo el valor de pH de la suspensión a un pH de 1,9 y luego se añadió por dosificación una solución de 500 ml de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2/\text{l}$  de agua completamente desalinizada) a la suspensión. Tras finalizar la adición, se siguió agitando durante 10 minutos y a continuación se ajustó el valor de pH a un pH de 2,6. A continuación, se dosificaron 360 ml de una solución de cloruro de hierro acuosa con una densidad de  $1,25\ \text{g/cm}^3$ . Tras la dosificación realizada, se siguió agitando de nuevo durante 10 minutos, y a continuación se añadieron 500 ml de una solución de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2/\text{l}$  de agua completamente desalinizada) a la suspensión. Tras finalizar la adición, se siguió agitando durante 2 horas, la suspensión se eliminó por filtración y se lavó la torta de filtro. La torta de filtro se secó y se calcinó durante 60 minutos a  $850\ ^\circ\text{C}$ . Se obtuvieron pigmentos de efecto dorados de alto brillo extremadamente cromáticos con muy buen poder cubriente.

#### Ejemplo 7

200 g de plaquitas de mica sintéticas (plaquitas de fluoroflogopita) con una distribución del tamaño de partícula según MALVERN Mastersizer MS 2000:  $D_{10}=5\ \mu\text{m}$ ,  $D_{50}=12\ \mu\text{m}$ ,  $D_{90}=25\ \mu\text{m}$ , se suspendieron en 1300 ml de agua completamente desalinizada y se calentaron a  $85\ ^\circ\text{C}$  con agitación. El valor de pH de la suspensión disminuyó a un pH de 2,2. Por la adición de 70 g de una solución de cloruro de estaño de la concentración  $c(\text{Sn})=12\ \text{g/l}$ , se depositó una capa de óxido de estaño sobre la superficie de las plaquitas de vidrio. A continuación, se redujo el valor de pH de la suspensión a un pH de 1,8 y luego se añadió por dosificación una solución de 800 ml de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2/\text{l}$  de agua completamente desalinizada) a la suspensión. Tras finalizar la adición, se siguió agitando durante 10 minutos y a continuación se ajustó el valor de pH a un pH de 2,6. A continuación, se dosificaron 100 ml de una solución de cloruro de hierro acuosa con una densidad de  $1,42\ \text{g/cm}^3$ . Tras la dosificación realizada, se siguió agitando de nuevo durante 10 minutos, se adaptó el valor de pH a un pH de 1,8 y se añadieron por dosificación 400 ml de una solución de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2/\text{l}$  de agua completamente desalinizada) a la suspensión. A continuación, se dosificó tras 10 minutos otra adición de 25 ml de una solución de cloruro de hierro acuosa con una densidad de  $1,42\ \text{g/cm}^3$ . 15 minutos después de finalizar la adición, la suspensión se eliminó por filtración y se lavó la torta de filtro. La torta de filtro se secó y se calcinó durante 45 minutos a  $880\ ^\circ\text{C}$ . Se obtuvieron pigmentos de efecto dorados de alto brillo extremadamente cromáticos con muy buen poder cubriente.

#### 45 Ejemplo 8

100 g del pigmento de efecto dorado obtenido en el ejemplo 2 se suspendieron en 850 ml de agua completamente desalinizada y se calentaron a  $85\ ^\circ\text{C}$  con agitación turbulenta. El valor de pH se redujo a 4,2 con ácido clorhídrico diluido. Después, se dosificó una solución que constaba de 0,93 g de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6\ \text{H}_2\text{O}$  disuelta en 40 ml de agua completamente desalinizada. Simultáneamente, el valor de pH se mantuvo constante por la adición gota a gota de una solución de NaOH al 10 %. Después de que se hubiera añadido completamente la solución, se siguió agitando durante 1 hora y, a continuación de esto, se ajustó el valor de pH a 10 con sosa cáustica diluida. Después, se añadieron 5,7 g de Dynasylan 1146 diluidos con 24,3 g de agua completamente desalinizada y se siguió agitando durante 180 minutos, luego la suspensión se eliminó por filtración y se volvió a lavar la torta de filtro con agua completamente desalinizada. La torta de filtro se secó al vacío a  $95\ ^\circ\text{C}$ .

#### 55 Ejemplo 9

300 g de plaquitas de vidrio con una distribución del tamaño de partícula según MALVERN Mastersizer MS 2000:  $D_{10}=10\ \mu\text{m}$ ,  $D_{50}=20\ \mu\text{m}$ ,  $D_{90}=40\ \mu\text{m}$ , se suspendieron en 1500 ml de agua completamente desalinizada y se calentaron a  $85\ ^\circ\text{C}$  con agitación turbulenta. El valor de pH de la suspensión disminuyó a un pH de 2,2. Por la adición de 70 ml

de una solución de cloruro de estaño de la concentración  $c(\text{Sn})=12 \text{ g/l}$ , se depositó una capa de óxido de estaño sobre la superficie de las plaquitas de vidrio. Después, se redujo el valor de pH con HCl diluido a un pH de 2,0 y luego se añadió por dosificación una solución de 250 ml de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2/\text{l}$  de agua completamente desalinizada) a la suspensión. Tras finalizar la adición, se siguió agitando durante 10 minutos y a continuación se ajustó el valor de pH a un pH de 2,6. A continuación, se dosificaron 100 ml de una solución de cloruro de hierro acuosa con una densidad de  $1,25 \text{ g/cm}^3$ . A continuación, se añadieron por dosificación 300 ml de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2/\text{l}$  de agua completamente desalinizada) a la suspensión. 15 minutos después de la adición realizada, la suspensión se eliminó por filtración y se lavó la torta de filtro. La torta de filtro se secó y se calcinó durante 60 minutos a  $760 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se obtuvieron pigmentos de efecto dorados de alto brillo extremadamente cromáticos.

#### 10 Ejemplo comparativo 1

200 g de plaquitas de mica sintéticas (plaquitas de fluoroflogopita) con una distribución del tamaño de partícula según MALVERN Mastersizer MS 2000:  $D_{10}=25 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $D_{50}=55 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $D_{90}=100 \text{ } \mu\text{m}$ , luz  $\Delta D = 1,36$ , se suspendieron en 1300 ml de agua completamente desalinizada y se calentaron a  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  con agitación. El valor de pH de la suspensión disminuyó a un pH de 2,2. Por la adición de 100 g de una solución de cloruro de estaño de la concentración  $c(\text{Sn})=12 \text{ g/l}$ , se depositó una capa de óxido de estaño sobre la superficie de las plaquitas de mica sintéticas. Después, se redujo el valor de pH con HCl diluido a un pH de 1,9 y luego se añadió por dosificación una solución de 500 ml de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2/\text{l}$  de agua completamente desalinizada) a la suspensión. Tras finalizar la adición, se siguió agitando durante 10 minutos y a continuación se ajustó el valor de pH a un pH de 2,6. A continuación, se dosificaron 60 ml de una solución de cloruro de hierro acuosa con una densidad de  $1,42 \text{ g/cm}^3$ . 15 minutos después de la adición realizada, la suspensión se eliminó por filtración y se lavó la torta de filtro. La torta de filtro se secó y se calcinó durante 60 minutos a  $870 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se obtuvieron pigmentos dorados brillantes.

#### Ejemplo comparativo 2

Pigmento multicapa a base de plaquitas de mica naturales, Iriodin 307 Star Gold, empresa Merck.

#### Ejemplo comparativo 3 (de conformidad con el ejemplo 1 del documento DE 1959998 A1)

100 g de plaquitas de mica naturales (plaquitas de moscovita) con una distribución del tamaño de partícula según MALVERN Mastersizer MS 2000:  $D_{10}=8 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $D_{50}=20 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $D_{90}=43 \text{ } \mu\text{m}$ , se suspendieron en 1010 ml de agua completamente desalinizada y se calentaron a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  con agitación. Se ajustó el valor de pH de la suspensión a un pH de 2,0 con una solución clorhídrica de  $\text{TiCl}_4$  y luego se añadió por dosificación una solución de 250 ml de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2/\text{l}$  de agua completamente desalinizada) a la suspensión. A continuación, se dejó fluir una mezcla de 11,33 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  disuelto en 6,7 ml de ácido clorhídrico (densidad  $1,19 \text{ g/cm}^3$ ), 66,7 ml de agua completamente desalinizada y 240 ml de una solución clorhídrica de  $\text{TiCl}_4$  al 25 % a una velocidad de 60 ml/h en la suspensión con un valor de pH constante. Después de acabar la adición, se introdujo con el mismo pH una solución de 380 ml de  $\text{TiCl}_4$  (200 g  $\text{TiO}_2/\text{l}$  de agua completamente desalinizada) en la suspensión. Tras finalizar la adición, se siguió agitando durante 2 a 4 horas. A este respecto, el valor de pH de la suspensión se aumentó lentamente a 5 hasta 7 con sosa cáustica. A continuación, la suspensión se eliminó por filtración y se lavó la torta de filtro. El pigmento resultante se secó a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  y después se calcinó durante 60 minutos a  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se obtuvo un pigmento marrón muy aglomerado sin brillo. En las imágenes de sección transversal examinadas por microscopía electrónica de barrido no puede reconocerse ningún estrato espaciador.

#### Ejemplo comparativo 4 (de conformidad con la reivindicación 1 del documento CN 101289580 A)

100 g de plaquitas de mica naturales (plaquitas de moscovita) con una distribución del tamaño de partícula según MALVERN Mastersizer MS 2000:  $D_{10}=8 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $D_{50}=20 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $D_{90}=43 \text{ } \mu\text{m}$ , se suspendieron en 900 ml de agua completamente desalinizada y se calentaron a  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  con agitación. Se redujo el valor de pH de la suspensión a un pH de 2,25 con ácido clorhídrico y luego se añadió por dosificación una solución de 3940 ml de  $\text{TiCl}_4$  con un contenido de 102,5 g/l a la suspensión. A continuación, se ajustó el valor de pH de la suspensión a 4,0 y después se dejó fluir una mezcla de 1006 ml de una solución de  $\text{FeCl}_3$  (contenido de  $\text{FeCl}_3$  80 g/l) y 144 ml de  $\text{TiCl}_4$  con un contenido de 102,5 g/l. Tras finalizar la adición, se dejó reposar la suspensión y se decantó el sobrenadante, de manera que la suspensión se concentró a un contenido de sólidos del 8,0 %. Después, se ajustó el valor de pH de la suspensión a 1,8 y se añadieron 150 ml de una solución de  $\text{SnCl}_2$  con un contenido de estaño de 53,2 g/l. Se aplicó una capa adicional al haberse ajustado el valor de pH a 2,25 y al haberse dosificado a continuación una solución de 2300 ml de  $\text{TiCl}_4$  con un contenido de 102,5 g/l a la suspensión. Tras finalizar la adición, se siguió agitando durante 2 a 4 horas. A este respecto, el valor de pH se mantuvo constante. A continuación, la suspensión se eliminó por filtración y se lavó la torta de filtro. El pigmento húmedo se secó a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  y después se calcinó durante 60 minutos a  $820 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se obtuvo un pigmento dorado con brillo moderado y buen poder cubriente. En las imágenes de sección transversal examinadas por microscopía electrónica de barrido no puede reconocerse ningún estrato espaciador.

#### 55 Ejemplo comparativo 5 (de conformidad con el ejemplo 2 del documento WO 2014/094993 A1)

100 g de plaquitas de mica naturales (plaquitas de moscovita) con una distribución del tamaño de partícula según MALVERN Mastersizer MS 2000:  $D_{10}=4,8 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $D_{50}=21,3 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $D_{90}=38,9 \text{ } \mu\text{m}$ , se suspendieron en 1500 ml de agua completamente desalinizada y se calentaron a  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  con agitación turbulenta. El valor de pH de la suspensión se

ajustó a un pH de 2,6 con ácido clorhídrico y después se añadió por dosificación una solución mixta de 158,6 ml de una solución de FeCl<sub>3</sub> (densidad 1,42 g/cm<sup>3</sup>), 107,2 ml de una solución clorhídrica de TiCl<sub>4</sub> con un contenido de TiO<sub>2</sub> de 200 g/l, 11,8 g de AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O y 126,2 ml de agua completamente desalinizada en la suspensión. A este respecto, el valor de pH de la suspensión se mantuvo constante con sosa cáustica. Después, se ajustó el valor de pH de la suspensión a 1,8 y se añadieron lentamente 805 ml de una solución de SnCl<sub>2</sub> con un contenido de estaño de 0,91 g/l en el plazo de 300 minutos. A continuación, se aumentó el valor de pH de la suspensión a 2,6 y se añadieron por dosificación lentamente 751,7 ml de una solución mixta de 285 ml de una solución de FeCl<sub>3</sub> (densidad 1,42 g/cm<sup>3</sup>), 196,4 ml de una solución clorhídrica de TiCl<sub>4</sub> con un contenido de TiO<sub>2</sub> de 200 g/l, 11,8 g de AlCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O y 270,3 ml de agua completamente desalinizada en la suspensión. A este respecto, el valor de pH se mantuvo constante. A continuación, se aumentó el valor de pH a 5,0, se siguió agitando durante 15 minutos y después la suspensión se eliminó por filtración. Se lavó la torta de pigmento, el pigmento húmedo se secó a 110 °C durante 16 horas y después se calcinó durante 30 minutos a 850 °C. Se obtuvo un pigmento dorado con alto poder cubriente. En las imágenes de sección transversal examinadas por microscopía electrónica de barrido no puede reconocerse ningún estrato espaciador.

15 Ejemplo comparativo 6 (de conformidad con el ejemplo 3 del documento WO 2014/094993 A1)

100 g de plaquitas de vidrio con una distribución del tamaño de partícula según MALVERN Mastersizer MS 2000: D<sub>10</sub>=10 µm, D<sub>50</sub>=20 µm, D<sub>90</sub>=40 µm, se suspendieron en 2000 ml de agua completamente desalinizada y se calentaron a 75 °C con agitación turbulenta. El valor de pH de la suspensión se ajustó a 9,0 y a continuación se dosificaron 95 ml de una solución de silicato sódico (13,8 % en peso de SiO<sub>2</sub>) en el plazo de 50 minutos con un valor de pH constante. Después, se ajustó el valor de pH de la suspensión a 2,6 y se añadieron por dosificación 250 ml de una solución mixta de 142,7 ml de una solución de FeCl<sub>3</sub> (densidad 1,42 g/cm<sup>3</sup>), 101,3 ml de una solución clorhídrica de TiCl<sub>4</sub> con un contenido de TiO<sub>2</sub> de 200 g/l, 3,2 g de AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O y 6 ml de agua completamente desalinizada en la suspensión en el plazo de 60 minutos. Después, se ajustó el valor de pH de la suspensión a 1,8 y se añadieron lentamente 492 ml de una solución de SnCl<sub>2</sub> con un contenido de estaño de 24 g/l en el plazo de 4 horas. A continuación, se volvió a aumentar el valor de pH de la suspensión a 2,6 y se añadieron por dosificación lentamente 250 g de una solución mixta de 142,7 ml de una solución de FeCl<sub>3</sub> (densidad 1,42 g/cm<sup>3</sup>), 101,3 ml de una solución clorhídrica de TiCl<sub>4</sub> con un contenido de TiO<sub>2</sub> de 200 g/l, 3,2 g de AlCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O y 6 ml de agua completamente desalinizada en la suspensión en el plazo de 350 minutos. A este respecto, el valor de pH se mantuvo constante. A continuación, se aumentó el valor de pH a 5,0, se siguió agitando durante 15 minutos y después la suspensión se eliminó por filtración. Se lavó la torta de pigmento, el pigmento húmedo se secó a 110 °C durante 16 horas y después se calcinó durante 30 minutos a 650 °C. Se obtuvo un pigmento dorado con buen poder cubriente. En las imágenes de sección transversal examinadas por microscopía electrónica de barrido no puede reconocerse ningún estrato espaciador.

**II Caracterización de los pigmentos de efecto dorado de acuerdo con la invención así como de los pigmentos de los ejemplos comparativos**

35 IIa Medición del tamaño de partícula

La curva de distribución de tamaño de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención así como de los pigmentos de los ejemplos comparativos se determinó con el aparato Mastersizer 2000, empresa Malvern, de acuerdo con las indicaciones del fabricante. Para ello, se agregaron aproximadamente 0,1 g del respectivo pigmento como suspensión acuosa, sin adición de agentes auxiliares dispersantes, con agitación constante mediante una pipeta Pasteur en la celda de preparación de muestras del aparato de medición y se midieron varias veces. Los valores medios se formaron a partir de los resultados de medición obtenidos. A este respecto, la evaluación de las señales de luz dispersa se realizó según el método de Fraunhofer.

En el contexto de esta invención, por el tamaño de partícula medio D<sub>50</sub> se entiende el valor D<sub>50</sub> de la distribución de frecuencia acumulada de la función de distribución de tamaño de volumen promedio, tal como se obtiene por métodos de difracción láser. El valor D<sub>50</sub> indica que el 50 % de los pigmentos presentan un diámetro que es igual o menor que el valor indicado, por ejemplo, 20 µm. Correspondientemente, el valor D<sub>10</sub> o D<sub>90</sub> indica que el 10 % o el 90 % de los pigmentos presentan un diámetro que es igual o menor que el respectivo valor de medición.

La luz ΔD, definida como  $\Delta D = \frac{D_{90}-D_{10}}{D_{50}}$ , indica la anchura de la distribución del tamaño de partícula. En cuanto al aspecto óptico de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención, resulta preferente un valor pequeño de ΔD, es decir, una luz estrecha.

Tabla 2: Tamaños de partícula

Ejemplo/ejemplo comparativo	D10 [µm]	D50 [µm]	D90 [µm]	Luz
Ejemplo 1	19,6	55,5	115,1	1,722
Ejemplo 2	10,8	22,5	40,6	1,326

Ejemplo 3	28,1	53,0	92,7	1,219
Ejemplo 4	11,3	22,3	40,6	1,318
Ejemplo 5	10,5	23,6	42,8	1,369
Ejemplo 6	11,3	23,6	42,5	1,319
Ejemplo 7	7,1	14,5	26,4	1,336
Ejemplo 8	10,8	22,6	40,6	1,319
Ejemplo 9	9,7	21,3	41,3	1,482
Ejemplo comparativo 1	12,1	22,8	40,6	1,247
Ejemplo comparativo 2	11,5	23,4	43,9	1,380
Ejemplo comparativo 3	12,6	24,1	43,0	1,262
Ejemplo comparativo 4	9,3	25,9	46,6	1,443
Ejemplo comparativo 5	8,5	24,0	44,0	1,480

#### IIb Mediciones de color dependientes del ángulo

5 Para medir los valores de color y de luminosidad, los pigmentos de efecto de acuerdo con la invención o los pigmentos de los ejemplos comparativos se mezclaron agitando en un barniz de nitrocelulosa convencional (Dr. Renger Erco barniz mixto de broce 2615e; empresa Morton) a un nivel de pigmentación del 6 % en peso, con respecto al peso total del barniz húmedo. A este respecto, se dispusieron los respectivos pigmentos y a continuación se dispersaron en el barniz con un pincel. El barniz terminado se aplicó sobre un aparato de extracción de rasqueta (RK Print Coat Instr. LTd. Citenco aparato extractor modelo K 101) con un grosor de película húmeda de 40  $\mu\text{m}$  o de 76  $\mu\text{m}$  (ejemplos 1, 3 y 9) sobre cartulinas de cobertura negras y blancas (Byko-Chart 2853, empresa Byk-Gardner) y a continuación se secaron a temperatura ambiente. Con el colorímetro multiangular BYK-mac (empresa Byk-Gardner) se determinaron, con un ángulo de incidencia constante de 45° (de acuerdo con las indicaciones del fabricante) en distintos ángulos de observación relativamente al ángulo de Bragg, los valores de color sobre fondo negro de las cartulinas de cobertura. Para caracterizar la intensidad del color, se empleó un valor de croma  $C^*_{15}$ , y para caracterizar el color se empleó el ángulo de matiz  $h^*_{15}$ , que se midieron respectivamente con un ángulo de medición de 15° alejado del ángulo de Bragg sobre el fondo negro de la cartulina de cobertura blanca y negra.

Las muestras muy reflectantes (idealmente, espejos) reflejaron caso toda la luz incidente en el denominado ángulo de Bragg. Cuanto más cerca al ángulo de Bragg se mida la aplicación de barniz, más intenso parece el color de interferencia.

Tabla 3: Valores de color y de luminosidad con un ángulo de observación de 15° respecto al ángulo de Bragg

Ejemplo/ejemplo comparativo	L 15° (s) <sup>1)</sup>	a* 15° (s)	b* 15° (s)	C* 15° (s)	h* 15° (s)
Ejemplo 1	94,84	-10,38	38,41	39,79	105,13
Ejemplo 2	91,75	-7,06	46,11	46,64	98,71
Ejemplo 3	65,18	-3,98	28,33	28,61	98,00
Ejemplo 4	92,88	-8,24	45,65	46,39	100,23
Ejemplo 5	99,58	-10,57	49,09	50,21	102,15
Ejemplo 6	93,96	-3,62	51,60	51,72	94,02
Ejemplo 7	108,96	-9,50	46,58	47,54	101,52

Ejemplo 8	92,36	-3,96	51,33	51,49	94,42
Ejemplo 9	73,74	-3,50	32,84	33,02	96,08
Ejemplo comparativo 1	86,43	1,08	33,97	33,99	88,18
Ejemplo comparativo 2	91,92	-0,79	54,67	54,68	90,83
Ejemplo comparativo 3	64,23	-4,76	7,39	8,79	122,79
Ejemplo comparativo 4	53,03	2,23	12,80	13,00	80,14
Ejemplo comparativo 5	66,24	6,53	19,90	20,94	71,84
Ejemplo comparativo 6	62,13	7,47	33,38	34,20	77,39

<sup>1)</sup> medido sobre fondo negro de la cartulina de cobertura blanca y negra.

Los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención de los ejemplos 2, 4, 5, 6, 7 y 8 tienen un color considerablemente más intenso que los ejemplos comparativos 1 a 6.

5 El ejemplo comparativo 2 representa una excepción. En este sentido, se trata de un pigmento multicapa con la estructura alta refracción/baja refracción/alta refracción que adopta los valores de color más altos a causa de su estructura. Los pigmentos dorados de acuerdo con la invención 5, 6 y 8 apenas pueden diferenciarse ópticamente del pigmento multicapa del ejemplo comparativo 2, lo cual se refleja en los valores  $C^*_{15}$  casi comparables.

#### Ilc Comparación de cobertura

10 Para determinar el cociente de cobertura  $D_q$ , definido como  $D_q = \frac{L^*_{25^{\circ}}_{negro}}{L^*_{25^{\circ}}_{blanco}}$ , se tomaron los valores de luminosidad  $L^*_{25^{\circ}}$  de las aplicaciones de barniz de Ilb con el colorímetro multiangular BYK-mac (empresa Byk-Gardner) con un ángulo de medición de 25° sobre fondo negro y blanco de las cartulinas de cobertura negras y blancas. La geometría de medición 25° hace referencia, en el caso de un ángulo de incidencia constante de 45°, a la diferencia respecto al ángulo de Bragg. El ángulo de visión se mide alejándose de la reflexión especular en el plano de iluminación.

15 Los pigmentos de efecto de acuerdo con la invención presentan un buen poder cubriente. Su cociente de cobertura  $D_q$  se encuentra preferentemente en  $\geq 0,41$ . El cociente de cobertura  $D_q$  de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención de los ejemplos 1 a 10 se encuentra, como puede reconocerse en la tabla 4, respectivamente por encima de 0,41.

#### Ild Mediciones del brillo

20 El brillo es una medida para la reflexión dirigida. Para determinar el brillo, se midieron las aplicaciones de barniz de Ilb sobre un fondo blanco de la cartulina negra y blanca con ayuda de un aparato de medición del brillo Micro-Tri-Gloss, empresa Byk-Gardner, con un ángulo de medición de 60° con respecto a la vertical. Los valores de brillo de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención así como de los pigmentos de los ejemplos comparativos están enumerados en la tabla 4.

25 Los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención de los ejemplos 1 a 10 muestran en parte valores de brillo considerablemente mayores que los pigmentos de los ejemplos comparativos 1, 3, 4, 5 y 6. Los valores de brillo de los pigmentos de acuerdo con la invención se encuentran en ocasiones incluso considerablemente por encima del valor de brillo de un pigmento multicapa con la estructura alta refracción/baja refracción/alta refracción del ejemplo comparativo 2.

#### Ile Mediciones de efecto

30 Para describir objetivamente el efecto óptico de los pigmentos de efecto transparentes de acuerdo con la invención, se llevaron a cabo mediciones de efecto con el espectrofotómetro BYK-mac (empresa Byk-Gardner) mediante las aplicaciones de barniz de Ilb (cf. Byk-Gardner, catálogo "Qualitätskontrolle für Lacke und Kunststoffe" 2011/2012, p. 97/98). Los valores de medición correspondientes para la intensidad del centelleo  $S_i$ , la superficie de centelleo  $S_a$  y la granulosis  $G$  están resumidos en la tabla 4.

Tabla 4: Mediciones de efecto, cociente de cobertura y valores de brillo

Ejemplo/ejemplo comparativo	$S_i$ 15° (s) <sup>1</sup>	$S_a$ 15° (s) <sup>1</sup>	G (s) <sup>1</sup>	$D_q$ 25°	Brillo 60° (w) <sup>2</sup>
-----------------------------	----------------------------	----------------------------	--------------------	-----------	-----------------------------

Ejemplo 1	26,52	34,28	13,33	0,6450	104,7
Ejemplo 2	15,44	33,99	9,99	0,6068	85,8
Ejemplo 3	62,36	27,51	16,09	0,4102	105,2
Ejemplo 4	22,98	37,07	12,26	0,6059	74,2
Ejemplo 5	13,14	32,77	10,38	0,6790	56,0
Ejemplo 6	14,31	33,64	9,64	0,6490	90,9
Ejemplo 7	8,98	28,07	6,78	0,7267	59,3
Ejemplo 8	14,58	33,75	9,98	0,6297	91,6
Ejemplo 9	51,65	34,71	13,17	0,4760	69,1
Ejemplo comparativo 1	8,97	27,68	7,18	0,5538	67,3
Ejemplo comparativo 2	13,79	35,47	9,93	0,6103	77,5
Ejemplo comparativo 3	5,90	28,28	6,12	0,4660	46,6
Ejemplo comparativo 4	5,09	26,10	5,46	0,4860	30,4
Ejemplo comparativo 5	11,29	34,03	7,17	0,5290	39,40
Ejemplo comparativo 6	11,48	37,13	7,74	0,4460	56,40

5 A excepción del ejemplo 7 (a causa del menor tamaño de partícula), todos los valores de efecto (Si, Sa así como G) de los pigmentos de acuerdo con la invención son mayores o comparables al estado de la técnica. Los efectos obtenibles están considerablemente mejor marcados que en el caso de los pigmentos de efecto dorados convencionales con color de absorción amarillo como en el ejemplo comparativo 1. Incluso en comparación con pigmentos multicapa como el ejemplo comparativo 2, los efectos son al menos equivalentes, pero la mayoría de las veces considerablemente mayores.

#### Ilf Waring Blender

10 En la industria, muchos barnices se procesan en sistemas de circulación. En este sentido, los componentes del barniz se exponen a altas fuerzas de cizallamiento. El ensayo de Waring Blender simula ahora estas condiciones y sirve para comprobar la estabilidad de conducto anular o la estabilidad al cizallamiento. Precisamente pigmentos cuyo recubrimiento no está anclado lo suficiente al material de soporte muestran en este ensayo fuertes desviaciones de los valores de luminosidad respecto a las aplicaciones no tratadas. Por lo tanto, el ensayo de Waring Blender puede entenderse como medida para la interadhesión de los recubrimientos individuales con respecto a las fuerzas de cizallamiento.

#### Realización:

20 La pasta de pigmento se pesó y se empastó progresivamente con un barniz húmedo convencional a base de acrilatos hidroxifuncionales en un vaso de 880 ml. Después, se ajustó la viscosidad con acetato de butilo/xileno 1:1 a 17" en un vaso de 4 mm DIN. En conjunto, se prepararon 600 g de barniz, de los cuales 400 g se envasaron en un recipiente de doble pared de 1 kg con refrigeración por agua y se agitaron con una pieza adicional especial con el Dispermat (empresa Waring Blender). El tiempo de agitación ascendió a 8 minutos a 13 500 rpm, después se extrajeron 200 g de barniz y el resto se agitó otros 12 minutos.

Fórmula: 6 % de polvo (pigmento)

8 % de acetato de butilo 85

86 % de barniz acrílico, incoloro

# ES 2 726 181 T3

30 % de dilución acetato de butilo 85/xileno 1:1

Respectivamente 200 g del barniz no tratado y del tratado se aplicaron entonces con una máquina automática pulverizadora y la pistola pulverizadora Sata LP-90 tras el siguiente ajuste.

Ajuste:                      Aguja: 1.3.4

                                    Presión: 4 bar

Ciclos:                      El número de ciclos de pulverización se seleccionó de manera que estuviera presente un grosor de capa de barniz seca de 15-20  $\mu\text{m}$ .

5 De manera convencional, los pigmentos de efecto se consideran estables al cizallamiento cuando, en la aplicación tras el ensayo de Waring Blender, la diferencia de brillo y la de color es relativamente baja medida próxima al ángulo de Bragg en el croma  $C^* 15^\circ$ .

En el mejor de los casos, el  $\Delta C^*$  respecto a la muestra no tratada debería ser inferior a 2.

En la tabla 5 está mostrada la modificación de color  $\Delta C 15^\circ$  de la muestra sometida al ensayo de Waring Blender respecto a la muestra no tratada del ejemplo 6 de acuerdo con la invención.

Tabla 5:

	$\Delta C^*(15^\circ)$	$\Delta \text{Brillo} (60^\circ)$
Ejemplo 6	1,1	-1,0

10

La chapa de prueba del ejemplo 6 de acuerdo con la invención cumple los criterios del ensayo. La diferencia de color es insignificamente baja. Incluso bajo el microscopio, apenas pudieron comprobarse modificaciones como desprendimientos del recubrimiento u otros defectos superficiales que se hubieran producido. Los pigmentos dorados de acuerdo con la invención se muestran extremadamente estables al cizallamiento a pesar de su estrato espaciador.

15 **IIg Determinación de la resistencia a los productos químicos**

La resistencia a los productos químicos de los pigmentos de efecto transparentes de acuerdo con la invención y de los pigmentos de los ejemplos comparativos se determinó mediante aplicaciones de barniz sobre paneles de plástico. 6 g del respectivo pigmento se mezclaron agitando en una mezcla de 90 g de un barniz acrílico incoloro convencional y 10 g de acetato de butilo 85. Después, se ajustó la viscosidad con una mezcla de acetato de butilo 85 y xileno en la relación 1:1 a 17" en un vaso de 4 mm DIN. Respectivamente 100 g de este barniz se aplicaron análogamente a IIg con una máquina automática pulverizadora sobre los paneles. Tras el recubrimiento, los paneles se secaron durante 30 minutos a 80 °C. 24 horas después, los paneles se sumergieron hasta la mitad en sosa cáustica al 10 %. Después de un tiempo de actuación de 7 días, los paneles se lavaron con agua completamente desalinizada y, después de 2 horas de tiempo de secado, se evaluaron visualmente en cuanto a deterioro y/o decoloraciones. Además, se midieron decoloraciones con ayuda del BYK-mac (empresa Byk-Gardner). Para caracterizar la modificación de color, se empleó el valor  $\Delta E$  de la muestra sometida a carga frente a la muestra no sometida a carga correspondiente en un ángulo de medición de 15°. Los resultados están reproducidos en la siguiente tabla 6.

25

Tabla 6:

	$\Delta E(15^\circ)$
Ejemplo 6	2,7
Ejemplo comparativo 2	44,0

30 Los pigmentos con un  $\Delta E(15^\circ) < 3$  pueden considerarse estables a los productos químicos. Los pigmentos dorados de acuerdo con la invención del ejemplo 6 se encuentran por debajo, mientras que los pigmentos del ejemplo comparativo 2 sobrepasan considerablemente el valor límite.

**IIh Análisis de fluorescencia por rayos X (RFA)**

35 Los contenidos de óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención así como de los pigmentos de los ejemplos comparativos se determinaron mediante

análisis de fluorescencia por rayos X (RFA). Para ello, los respectivos pigmentos se incorporan a una bandeja de vidrio de tetraborato de litio, se fijan en cubetas graduadas de muestras sólidas y se miden a partir de ello. Como aparato de medición sirvió el aparato Advantix ARL, empresa Thermo Scientific. Los valores de medición están reproducidos en la tabla 7. A este respecto, se especificaron las indicaciones de los distintos contenidos para titanio como  $TiO_2$ , para hierro como  $Fe_2O_3$ , y para estaño como  $SnO_2$ .

Tabla 7: Altura media  $h_a$  del estrato espaciador y valores RFA

Ejemplo/ejemplo comparativo	$h_a$ [nm] de MEB	RFA (como óxido de metal)		
		Ti[%]	Fe[%]	Sn[%]
Ejemplo 1	26	43,7	3,3	1,3
Ejemplo 2	30	57,7	6,9	0,78
Ejemplo 3	12	28,6	3,1	0,98
Ejemplo 4	34 <sup>1</sup> y 38 <sup>2</sup>	66,3	7,8	1,2
Ejemplo 5	36	/	/	/
Ejemplo 6	43	49,9	6,9	0,47
Ejemplo 7	39	/	/	/
Ejemplo 8	50	/	/	/
Ejemplo 9	24	23,9	4,6	1,26
Ejemplo comparativo 1	Ningún estrato espaciador	40,4	4,4	0,46
Ejemplo comparativo 2	Ningún estrato espaciador	27,1	18,8	0,39
Ejemplo comparativo 3	Ningún estrato espaciador	50,9	1,6	<0,05
Ejemplo comparativo 4	Ningún estrato espaciador	66,1	8,9	2,6
Ejemplo comparativo 5	Ningún estrato espaciador	50,7	11,8	3,4
Ejemplo comparativo 6	Ningún estrato espaciador	24,2	39,5	0,28

<sup>1</sup> =  $h_a$  para estrato espaciador cerca del sustrato

<sup>2</sup> =  $h_a$  para estrato espaciador alejado del sustrato

### III Ensayo de agua de condensación

Para determinar la estabilidad al agua de condensación, los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención o los pigmentos de los ejemplos comparativos se incorporaron en un sistema de barniz de agua y las aplicaciones de prueba se prepararon por barnizado de pulverización sobre chapas de aluminio. El barniz base se sobrebarnizó con un barniz transparente de un componente de uso comercial y a continuación se secó al horno. Estas aplicaciones se comprobaron según la norma DIN 50 017 (agua de condensación-atmósfera constante). La fuerza de adhesión se comprobó mediante corte reticular según la norma DIN EN ISO 2409 inmediatamente después del fin del ensayo en comparación con la muestra no sometida a carga. En este sentido, Gt 0 significa ninguna modificación y Gt 5 significa una modificación muy grande.

El comportamiento de hinchamiento se evaluó inmediatamente tras el esfuerzo de agua de condensación siguiendo el ejemplo de la norma DIN 53230. En este sentido, el número índice 0 significa ninguna modificación y el número índice 5 significa una modificación muy grande.

Finalmente, se determinó la distinción de imagen (DOI, del inglés *distinctness of image*) mediante un Wave-scan II (empresa Byk-Gardner).

Tabla 8: Resultados de agua de condensación

Ejemplo/ejemplo comparativo	Brillo 20° antes del ensayo de AC	Brillo 20° después del ensayo de AC	Pérdida de brillo	DOI	Corte reticular inmediato	Hinchamiento visual
Ejemplo 8	98	94	4 %	74,4	1	0
Ejemplo comparativo 1	97	28	71 %	n.d.	5	5

El pigmento del ejemplo comparativo 1 presentó un comportamiento de hinchamiento intenso y una mala adherencia de capa intermedia. Por el contrario, el pigmento de efecto transparente de acuerdo con la invención del ejemplo 6 se mostró estable y no presentó casi ninguna modificación antes y después del ensayo.

5 Iij Resistencia a los rayos UV

La resistencia a los rayos UV de los pigmentos de efecto transparentes de acuerdo con la invención así como de los pigmentos de los ejemplos comparativos se determinó siguiendo el ejemplo del ensayo rápido UV descrito en el documento EP 0 870 730 A1 para determinar la actividad UV fotoquímica de pigmentos de TiO<sub>2</sub>. Para ello, se dispersaron 1,0 g del pigmento correspondiente en 9,0 g de un barniz que contiene melamina rico en enlaces dobles. Se elaboraron extracciones con rasqueta sobre cartón blanco y estas se secaron a temperatura ambiente. Las extracciones con rasqueta se dividieron y respectivamente una de las dos secciones se almacenó en oscuridad como muestra comparativa no sometida a carga. A continuación, las muestras se irradiaron durante 150 minutos en un aparato QUV de la empresa Q-Panel con luz que contiene UV (lámpara UVA-340, intensidad de irradiación 1,0 W/m<sup>2</sup>/nm). Inmediatamente tras el final del ensayo, se determinaron, con un colorímetro CM-508i de la empresa Minolta, valores de color de las muestras sometidas a carga relativamente a la respectiva muestra de productos de ensayo. Los valores ΔE\* resultantes, calculados según la fórmula de Hunter L\*a\*b\*, están representados en la tabla 9. En este ensayo, se observa fundamentalmente una decoloración gris azulada de la capa de TiO<sub>2</sub> del respectivo pigmento a causa de las especies de Ti(III) formadas bajo luz UV. La condición para ello es que la laguna de electrones haya abandonado espacialmente el TiO<sub>2</sub> y (por ejemplo, por reacción con enlaces dobles olefinicos del aglutinante) no pueda recombinarse inmediatamente de nuevo con el electrón que queda. Puesto que una capa de barniz que contiene melamina ralentiza significativamente la difusión de (vapor de) agua y oxígeno sobre la superficie del pigmento, tiene lugar de manera considerablemente retrasada una reoxidación de las especies de titanio(III), de manera que el agrisamiento medido y el valor ΔE\* pueden emplearse como medida para la estabilidad UV de los pigmentos. Por lo tanto, un mayor valor numérico ΔE\* de la muestra sometida a carga relativamente a la muestra de productos de ensayo no sometida a carga significa una menor estabilidad UV del pigmento examinado.

Tabla 9: Resultados del ensayo UV

Ejemplo/ejemplo comparativo	ΔE*
Ejemplo 8	3,2
Ejemplo comparativo 1	7,3

30 El pigmento del ejemplo comparativo 1 presentó una modificación de color (ΔE\*) más del doble de intensa tras la exposición correspondiente que el ejemplo 8 de acuerdo con la invención.

Iik Determinación del grosor medio de los sustratos en forma de plaquita no metálicos, del grosor de capa medio de las capas 2 y 3, del grosor de capa medio de todo el recubrimiento, de la altura media h<sub>a</sub> del estrato espaciador así como de la altura media h<sub>H</sub> de las cavidades  
 35 Para ello, los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención se incorporaron al 10% en un barniz transparente de dos componentes Autoclear Plus HS de la empresa Sikkens GmbH con un pincel tubular, se aplicaron con ayuda de una rasqueta en espiral (26 μm de grosor de película húmeda) sobre una lámina y se secaron. Después de 24 horas de tiempo de secado, se elaboraron secciones transversales a partir de estas extracciones de rasqueta. Las secciones transversales se midieron en el microscopio electrónico de barrido (MEB), midiéndose para determinar el grosor medio de los sustratos en forma de plaquitas no metálicos al menos 100 pigmentos individuales para obtener una estadística representativa.  
 40

Para determinar el grosor de capa medio de las capas 2 y 3, el grosor de capa medio de todo el recubrimiento, de la altura media h<sub>a</sub> del estrato espaciador así como de la altura media h<sub>H</sub> de las cavidades, la superficie de sustrato

superior e inferior, es decir, el lado respectivamente más largo, que puede reconocerse en la sección transversal de MEB, del sustrato en forma de plaquitas no metálico, se empleó respectivamente como línea de base. En este sentido, en la imagen de sección transversal de microscopía electrónica de barrido, la línea de base se colocó a lo largo de la superficie del sustrato en forma de plaquitas en la imagen de sección transversal, al haberse unido los dos puntos de intersección del sustrato en forma de plaquitas no metálico (capa 1 opcional o sustrato en forma de plaquitas no metálico) y capa 2 del borde izquierdo y derecho de la imagen de sección transversal de microscopía electrónica de barrido entre sí por una recta. Las imágenes de sección transversal de microscopía electrónica de barrido se examinaron con ayuda del *software* de procesamiento de imágenes AxioVision 4.6.3. (empresa Zeiss).

En el ángulo de 90° respecto a estas dos líneas de base, se trazaron a 50 nm de distancia numerosas líneas paralelas de manera que por encima de la imagen de sección transversal de microscopía electrónica de barrido completa del pigmento efecto estaba colocada una cuadrícula (ilustración 4). El aumento de la imagen de sección transversal de microscopía electrónica de barrido ascendió preferentemente al menos a 50 000 veces, con respecto a Polaroid 545. A partir de la línea de base respectiva superior e inferior del sustrato en forma de plaquitas no metálico, respectivamente en la dirección de la capa 3, se midieron manualmente las distancias entre los puntos de intersección de estas líneas a las respectivas superficies límite de la capa 1 opcional a la capa 2, de la capa 2 al estrato espaciador, del estrato espaciador a la capa 3 y de la capa 3 al entorno. En este sentido, ocurrió que una de las líneas marcadas a 50 nm de distancia coincidió directamente sobre una unión o un distanciador. En este caso, se detectó solo el respectivo punto de intersección de la línea en la superficie límite de la capa 3 respecto al entorno. A partir de estos valores de medición, se produjeron los grosores de capa de las capas 2 y 3, el grosor de todo el recubrimiento así como la altura ha del estrato espaciador por substracción.

Para determinar la altura media  $h_H$  de las cavidades, se emplearon los puntos de intersección de estas líneas paralelas con el límite de cavidad superior e inferior dentro del estrato espaciador. A partir de los valores individuales determinados de esta manera de los grosores de capa, de la altura  $h_a$  así como de la altura  $h_H$ , se formaron los respectivos valores medios aritméticos con el fin de determinar los valores indicados anteriormente de los grosores de capa medios, de la altura media  $h_H$  o de la altura media  $h_a$ . Para una estadística significativa, se llevaron a cabo las mediciones descritas anteriormente en al menos 100 líneas.

En todos los casos, el término "medio" quiere decir el valor medio aritmético.

Las secciones transversales de los pigmentos de los ejemplos comparativos que no presentan ningún estrato espaciador pero que, dado el caso, presentan poros distribuidos estadísticamente dentro del recubrimiento se examinaron asimismo según el procedimiento descrito anteriormente mediante imágenes de sección transversal de microscopía electrónica de barrido. En este sentido, siempre que una de las líneas paralelas coincida sobre uno o varios poros, se determinaron la altura de los poro(s), su(s) punto(s) central(es) del poro y la distancia del punto central del poro o de los puntos centrales del poro respecto a la superficie del sustrato.

Como alternativa a las secciones transversales, los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención pueden cortarse mediante el procedimiento FIB (siglas en inglés para *focused ion beam*, haz de iones focalizados). Para ello, un haz fino de rayos de iones muy acelerados (por ejemplo, galio, xenón, neón o helio) se enfoca en un punto mediante una óptica de iones y se guía línea por línea a través de la superficie de pigmento de efecto que va a procesarse. Durante el impacto sobre la superficie del pigmento de efecto, los iones emiten una gran parte de su energía y destruyen el recubrimiento en este punto, lo cual da como resultado una eliminación de material línea por línea. También mediante las imágenes de microscopía electrónica de barrido tomadas entonces puede calcularse, según el procedimiento descrito anteriormente, la altura media  $h_a$ , el grosor de capa medio de las capas 2 y 3 así como el grosor de capa medio de todo el recubrimiento. El grosor medio del sustrato en forma de plaquitas no metálico también puede determinarse mediante imágenes de microscopía electrónica de barrido de los pigmentos de efecto cortados por el procedimiento FIB.

Tabla 10:

Ejemplo/ejemplo comparativo	$d_{S2}$ [nm]	$d_{S3}$ [nm]	$d_{S2}/d_{S3}$	$h_{ma}$ [nm]	$h_{Rma}$	$\sigma_{h_{Rma}}$ [%]	$n_S$	$S_D$ [%]	$A_H$ [%]
Ejemplo 2	85	91	0,94	100	0,49	4,0	1,1	5,4	94,6
Ejemplo 5	85	109	0,78	97	0,52	5,1	3,4	17,2	82,8
Ejemplo 6	123	113	1,09	142	0,52	4,6	1,5	7,6	92,4
Ejemplo 9	100	118	0,85	110	0,46	4,9	2,2	11,1	88,9
Ejemplo comparativo 1	Ningún estrato espaciador				0,54	21,3	18	90	10

Ejemplo comparativo 2	Ningún estrato espaciador	0,54	20,6	6,9	34,4	65,6
$d_{S2}$ [nm] = grosor de capa medio de la capa 2 $d_{S3}$ [nm] = grosor de capa medio de la capa 3 $n_S$ = número medio de almas por $\mu\text{m}$ $A_H$ [%] = porcentaje de superficie de cavidad $S_D$ = densidad del número de almas [%] $h_{ma}$ = centro del estrato espaciador (suma del grosor de capa de la capa 1 opcional, de la capa 2 y de la mitad de la altura $h_a$ ) $h_{Rma}$ = altura relativa del estrato espaciador $\sigma h_{Rma}$ [%] = desviación estándar de la altura relativa del estrato espaciador						

En la tabla 7 está mostrada la altura media  $h_a$  del estrato espaciador de los pigmentos medidos. Todos los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención presentan un estrato espaciador, a diferencia de los pigmentos de los ejemplos comparativos.

5 Los pigmentos de los ejemplos comparativos 1 y 2 no presentan ningún estrato espaciador, sino poros distribuidos estadísticamente dentro del recubrimiento. En la tabla 10, para los ejemplos comparativos 1 y 2, el valor en la columna  $\sigma h_{Rma}$  [%] significa la desviación estándar de los puntos centrales del poro respecto a la superficie del sustrato.

10 El pigmento del ejemplo comparativo 2 contiene poros distribuidos estadísticamente y la densidad del número de almas  $S_d$  se encuentra en el 34,4 %. La desviación estándar de los puntos centrales del poro respecto a la superficie del sustrato se encuentra al 20,6 %, mediante lo cual está probado que los poros distribuidos estadísticamente están presentes dentro de todo el recubrimiento. Es diferente en el caso de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención de los ejemplos 2, 5, 6 y 9. En este caso, la desviación estándar de la altura relativa del centro del estrato espaciador  $h_{Rma}$  está respectivamente en  $< 6\%$ , lo cual demuestra que su respectivo estrato espaciador se encuentra en una posición definida dentro del recubrimiento. Por lo tanto, puede compararse la desviación estándar de las distancias de los puntos centrales del poro respecto a la superficie del sustrato de pigmentos de los ejemplos comparativos 1 y 2 con la desviación estándar de la altura relativa del centro del estrato espaciador de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención.

20 En la tabla 10, la densidad del número de almas de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención es considerablemente menor que en el caso del pigmento del ejemplo comparativo 1 con un valor del 90 %. A causa del número extramadamente bajo de poros, en este caso no está presente ningún estrato espaciador.

Ilj Imágenes de microscopía electrónica de barrido

25 Las imágenes de microscopía electrónica de barrido se obtuvieron mediante secciones transversales de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con la invención con el microscopio electrónico de barrido Supra 35 (empresa Zeiss). El microanálisis de rayos X por energía dispersiva (análisis EDX) se llevó a cabo con el aparato EDAX Sapphire, empresa EDAX.

### III Ejemplos de aplicación técnica

Ejemplo de aplicación técnica 1: Loción corporal

Nombre INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
<i>Fase A</i>		85,80	
	Pigmento de efecto del ejemplo 1	0,20	
Agua	Water		
Glicerina	Glycerin 85 %	2,00	H. Erhard Wagner
Goma xantana	Keltrol CG-T	0,60	CP Kelco

## ES 2 726 181 T3

<i>Fase B</i>			
Palmitato de isopropilo	Isopropylpalmitat	3,00	H. Erhard Wagner
Estearato de glicerilo	Aldo MS K FG	2,00	Lonza
Aceite de coco	Ewanol KR	2,00	H. Erhard Wagner
Alcohol cetearílico	Tego Alkanol 1618	2,00	Evonik
Dimeticona	Element 14 PDMS	1,00	Momentive
Poliacrilato de sodio	Cosmedia SP	0,50	BASF
<i>Fase C</i>			
Fenoxietanol, etilhexilglicerina	Euxyl PE 9010	0,80	Schülke & Mayr
Perfume	Vitamin Bomb	0,10	Bell Europe

El pigmento de efecto del ejemplo 1 puede utilizarse en un intervalo del 0,1 al 2,5 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de la loción corporal. La compensación al 100 % en peso de la formulación puede realizarse con agua.

- 5 Se dispersó Keltrol CG-T en la fase A y se calentó a 75 °C. La fase B se calentó por separado a 75 °C. A continuación, se añadió lentamente la fase B a la fase A. La emulsión se enfrió a temperatura ambiente con agitación y se agregó individualmente la fase C.

Ejemplo de aplicación técnica 2: Sombra de ojos en crema

Nombre INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
<i>Fase A</i>			
Cera microcristalina	TeCero-Wax 1030 K	4,50	Tromm Wachs
Cera carnaúba	Carnaubawachs LT 124	4,50	Tromm Wachs
Isohexadecano	Isohexadecane	21,00	Ineos
Ciclopentasiloxano, Polímero cruzado de dimeticona/viniltrimetilsiloxisilato	Belsil RG 100 Silicone Elastomer Resin Gel	8,00	Wacker
Trimetilsiloxifenil dimeticona	Belsil PDM 20	6,00	Wacker
Dimeticona	Belsil PDM 100	14,00	Wacker
Triglicérido caprílico/cáprico	Miglyol 812	7,00	Sasol
Ciclometicona (y) bentonita de Quaternium-90 (y) carbonato de propileno	Tixogel VSP-1438	5,00	BYK
<i>Fase B</i>			
	Pigmento de efecto del ejemplo 3	30,00	

- 10 El pigmento de efecto del ejemplo 3 puede utilizarse en un intervalo del 5 al 30,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de la sombra de ojos. La compensación al 100 % en peso de la formulación puede realizarse isohexadecano.

## ES 2 726 181 T3

La fase A se mezcló y se calentó a 85 °C, a continuación se añadió la fase B con agitación a la fase A. Tras el llenado en un recipiente correspondiente, la mezcla se enfría a temperatura ambiente.

Ejemplo de aplicación técnica 3: Gel de ducha

Nombre INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
<i>Fase A</i>			
	Pigmento de efecto del ejemplo 5	0,10	
Agua	Wasser	58,50	
Copolímero de acrilato	Carbopol Aqua SF-1	5,50	Lubrizol
<i>Fase B</i>			
Hidróxido de sodio	NaOH (10 % en peso)	1,50	
<i>Fase C</i>			
Lauril éter sulfato de sodio	Zetesol NL-2 U	22,00	Zschimmer & Schwarz
Betaina de cocamidopropilo	Amphotensid B5	6,00	Zschimmer & Schwarz
Cocoato de glicerilo PEG-7	Emanon HE	2,00	Kao Corp.
Lauril éter sulfosuccinato disódico	Sectacin 103 Spezial	2,00	Zschimmer & Schwarz
<i>Fase D</i>			
Fenoxietanol (y) olamina de piroctona	Nipaguard PO 5	0,60	Clariant
Perfume	Water Lily OA	0,20	Bell Flavors and Fragrances
Cloruro de sodio	Sodium Chloride	1,60	VWR

- 5 El pigmento de efecto del ejemplo 5 puede utilizarse en un intervalo del 0,01 al 1,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación del gel de ducha. La compensación al 100 % en peso de la formulación puede realizarse con agua.

Se agitó la fase A, después se añadió la fase B y se agitó hasta que se consiguió un aspecto homogéneo. La fase C se pesó por separado, se mezcló brevemente y se agregó a la fase AB. A continuación, se agitó de nuevo y se añadió individualmente la fase D.

10

Ejemplo de aplicación técnica 4: Sombra de ojos compacta

Nombre INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
<i>Fase A</i>			
Talco	Talc Powder	36,00	VWR
Bentonita	Optigel CK-PC	5,00	BYK
Fluoroflogopita sintética	Synafil S 1050	13,00	ECKART
Octenilsuccinato de almidón de aluminio	Agenaflo OS 9051	10,00	Agrana

## ES 2 726 181 T3

Estearato de magnesio	Magnesium Stearate	6,00	VWR
	Pigmento de efecto del ejemplo 7	20,00	
<i>Fase B</i>			
Ciclometicona	Xiameter PMX-0345	5,00	Dow Corning
Estearato de octildodecil estearoilo	Ceraphyl 847	5,00	Ashland

El pigmento de efecto del ejemplo 7 puede utilizarse en un intervalo del 5,0 al 40,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de la sombra de ojos. La compensación al 100 % en peso de la formulación puede realizarse con talco. La fase A se mezcló durante 30 segundos a 2500 rpm en un mezclador de alta velocidad. A continuación, se añadió la fase B y la mezcla se mezcló durante 60 segundos a 3000 rpm en el mismo mezclador. Por último, la mezcla en polvo se prensa hasta alcanzar la forma deseada mediante una prensa de sombra de ojos a 100 bar durante 30 segundos.

5

Ejemplo de aplicación técnica 5: Máscara de pestañas

Nombre INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
<i>Fase A</i>			
Agua	Water	73,00	
Bentonita (y) goma xantana	Optigel WX-PC	2,00	BYK
<i>Fase B</i>			
Alcohol cetílico (y) estearato de glicerilo (y) estearato PEG-75 (y) cetil éter 20 (y) estearil éter 20	Emulium Delta	5,00	Gattefosse
Triglicérido C10-18	Lipocire A Pellets	2,00	Gattefosse
Ozoquerita	Kahlwax 1899	2,00	Kahl
Behenato de glicerilo	Compritol 888 CG Pastilles	2,00	Gattefosse
Cocoato de butilenglicol	Cocoate BG	4,00	Gattefosse
<i>Fase C</i>			
	Pigmento de efecto del ejemplo 2	5,00	
Fenoxietanol (y) olamina de piroctona	Nipaguard P05	0,50	Clariant
Aceite de glicina de soja, éter de dicaprililo, extracto de corteza de magnolia grandiflora, alcohol laúrico	Follicusan DP	3,00	CLR Berlin
Agua, almidón de maíz hidrolizado, extracto de raíz de remolacha	DayMoist CLR	1,00	CLR Berlin
Ácido linoleico (y) ácido linoléico	Vitamin F forte	0,50	CLR Berlin

10 El pigmento de efecto del ejemplo 2 puede utilizarse en un intervalo del 1,0 al 10,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de la máscara de pestañas. La compensación al 100 % en peso de la formulación puede realizarse con agua de la fase A.

La fase A se agitó con alto cizallamiento. La fase B se pesó por separado. La fase A y la fase B se calentaron por

## ES 2 726 181 T3

separado a 85 °C, después se añadió la fase B a la fase A. A continuación, la fase AB se enfrió a 45 °C y, durante el enfriamiento, se añadió progresivamente la fase C con agitación.

Ejemplo de aplicación técnica 6: Fijador para el pelo

Nombre INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
<i>Fase A</i>			
Silicato de magnesio y sodio (nano)	Laponite XLG	2,00	BYK
Agua	Wasser	94,80	
<i>Fase B</i>			
	Pigmento de efecto del ejemplo 6	0,10	
Ácido cítrico (y) agua	Citric Acid (10 %)	0,30	
Glicerina, agua, extracto de semilla de avena negra, lecitina, sorbato de potasio, ácido cítrico	Aquarich	1,50	Rahn AG
Perfume	Lychee & Grape	0,10	Bell Europe
Metilisotiazolinona (y) alcohol fenético (y) éter metílico PPG-2	Optiphen Plus MIT	1,20	Ashland

- 5 El pigmento de efecto del ejemplo 6 puede utilizarse en un intervalo del 0,01 al 2,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación del fijador para el pelo. La compensación al 100 % en peso de la formulación puede realizarse con agua.

El Laponite XLG se agitó con agua hasta que la fase A se volvió clara. Después, se agregó con agitación el pigmento de efecto del ejemplo 6 a la fase B. A continuación, se añadieron progresivamente los ingredientes restantes de la fase B.

10

Ejemplo de aplicación técnica 7: Polvos de talco

Nombre INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
<i>Fase A</i>			
Fluoroflogopita sintética	Synafil S 1050	40,00	Eckart
Polipropileno	Synafil W 1234	8,00	Eckart
Bentonita	Optigel CK-PC	10,00	BYK
Talco	Talc Powder	18,00	VWR
Magnesium Stearate	Magnesium Stearate	4,00	Applichem
	Pigmento de efecto del ejemplo 7	20,00	

El pigmento de efecto del ejemplo 7 puede utilizarse en un intervalo del 0,2 al 5,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de los polvos de talco. La compensación al 100 % en peso de la formulación puede realizarse con Synafil S 1050.

15

Se mezcló la fase A y a continuación el polvo se llenó en un recipiente adecuado.

## ES 2 726 181 T3

### Ejemplo de aplicación técnica 8: Brillo de labios

Nombre INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
<i>Fase A</i>			
Polisobuteno hidrogenado (y) copolímero de etileno/propileno/estireno (y) copolímero de butileno/etileno/estireno	Versagel ME 750	75,30	Penreco
Aceite de semilla de jojoba	Jojoba Oil Natural	2,00	BioChemica
Caprilil trimeticona	Silcare Silicone 31 M50	7,00	Clariant
Estearil dimeticona	Silcare Silicone 41M65	3,20	Clariant
Polideceno hidrogenado	Dekanex 2004 FG	4,00	IMCD
Miristato de isopropilo	Isopropyl Myristate	4,50	VWR
<i>Fase B</i>			
	Pigmento de efecto ejemplo 4	4,00	

5 El pigmento de efecto del ejemplo 4 puede utilizarse en un intervalo del 0,10 al 8,00 % en peso, con respecto al peso total de la formulación del brillo de labios. La compensación al 100 % en peso de la formulación puede realizarse con Versagei ME 750.

La fase A se calentó a 85 °C, a continuación se agregó el pigmento del ejemplo 6 a la fase B, se agitó hasta conseguir una consistencia uniforme y luego se llenó en un recipiente de brillo de labios.

### Ejemplo de aplicación técnica 9: Barra de labios

Nombre INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
<i>Fase A</i>			
Octildodecanol	Eutanol G	42,5	BASF
Cera de candelilla	Kahlwax 2039	6,00	Kahl
Cera de carnaúba	Kahlwax 2442	6,00	Kahl
Bis-digliceril poliáciladipato-2	Softisan 649	10,00	Sasol
Poliisobuteno	Rewopal PIB 1000	10,00	Evonik
Polideceno hidrogenado	Silkflo 364 NF	5,00	Ineos
Triglicérido C10-18	Lipocire A Pellets	5,00	Gattefosse

Aceite de semillas de <i>Acacia decurrens</i> /jojoba/girasol Cera/ésteres de poligliceril-3	Hydracire S	5,00	Gattefosse
Acetato de tocoferol	dl-alpha-Tocopheryl	0,50	IMCD
<i>Fase B</i>			
	Pigmento de efecto del ejemplo 9	10,00	

El pigmento de efecto del ejemplo 9 puede utilizarse en un intervalo del 0,5 al 20,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de la barra de labios. La compensación al 100 % en peso de la formulación puede realizarse con Eutanol G.

- 5 La fase A se calentó a 85 °C, después se añadió la fase B a la fase A y se mezcló. A continuación, esta mezcla se llenó en un molde de barra de labios a una temperatura de 75 °C.

Ejemplo de aplicación técnica 10: Delineador de ojos líquido

Nombre INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
<i>Fase A</i>			
Agua	Water	56,90	
Bentonita (y) goma xantana	Optigel WX-PC	1,40	
<i>Fase B</i>			
Lecitina	Emulmetik 100	0,10	Lucas Meyer
Cera carnaúba	Kahlwax 2442	1,00	Kahl
Ácido esteárico	Stearic Acid	3,50	Lipo Chemicals
Poliisobuteno hidrogenado	Panalane L14 E	5,00	Ineos
Polisorbato 60	Mulsifan CPS 60	1,50	Zschimmer & Schwarz
<i>Fase C</i>			
	Pigmento de efecto del ejemplo 1	4,00	
Poliuretano 35	Baycusan C 1004	18,00	Bayer Cosmetics
Agua y CI 77499 y metilpropanodiol y copolímero de acrilato de amonio y simeticona y caprilil glicol y copolímero de acrilato de sodio de fenilpropanol	WorléeBase AQ 77499/1	8,00	Worlée
Fenoxietanol, etilhexilglicerina	Euxyl PE 9010	0,60	Schülke & Mayr

El pigmento de efecto del ejemplo 1 puede utilizarse en un intervalo del 0,5 al 8,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación del delineador de ojos. La compensación al 100 % en peso de la formulación puede realizarse con agua.

- 10 Se dispersó Optigel WX-PC en agua de la fase A y se agitó durante 10 minutos. La fase A y la fase B se calentaron por separado a 80 °C. Después, se añadió lentamente la fase B a la fase A con agitación. Tras el enfriamiento a 45 °C, los ingredientes de la fase C se añadieron progresivamente y se llenaron en un envase adecuado.

## Ejemplo de aplicación técnica 11: Espuma

Nombre INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
<i>Fase A</i>			
Ciclopentasiloxano	Xiameter PMX-0245 Cyclosiloxane	8,60	Dow Corning
Poliisobuteno hidrogenado	MC 30	4,00	Sophim
Dimeticona (y) polímero cruzado de dimeticona	Dow Corning 9041 Silicone Elastomer Blend	37,14	Dow Corning
Escualano	Squalane	5,74	Impag
Isononanoato de isononilo	Dermol 99	10,16	Akzo International
Aceite de jojoba hidrogenado	Jojoba Butter LM	2,15	Desert Whale
Aceite de jojoba hidrogenado	Jojoba Butter HM	1,00	Desert Whale
Alquil meticona C30-45 (y) olefina C30-45	Dow Corning AMS-C30 Cosmetic Wax	1,15	Dow Corning
Estearil dimeticona	Dow Corning 2503 Cosmetic Wax	0,47	Dow Corning
Ciclopentasiloxano (y) polipropilsilsescoxano	Dow Corning 670 Fluid	5,00	Dow Corning
<i>Fase B</i>			
Dimeticona/polímero cruzado de vinil dimeticona	Dow Corning 9506 Powder	16,02	Dow Corning
Silicio dimetil sililato	Covasilic 15	0,17	LCW
Talco	Talc Powder	5,00	Sigma-Aldrich
	Pigmento de efecto del ejemplo 2	3,00	
<i>Fase D</i>			
Fenoxietanol, etilhexilglicerina	Euxyl PE 9010	0,40	Schülke & Mayr

El pigmento de efecto del ejemplo 2 puede utilizarse en un intervalo del 0,1 al 8,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de la espuma. La compensación al 100 % en peso de la formulación puede realizarse con Dow Corning 9041 Elastomer.

5

Se mezcló la fase A y se calentó hasta que todo se había fundido. La fase B se pesó por separado y se mezcló durante 60 segundos a 2400 rpm con un mezclador de alta velocidad. La mitad de la fase A fundida se añadió a la fase B y de mezcló nuevamente en el mezclador a 2400 rpm durante 30 segundos. A continuación, la parte restante de la fase B se añadió asimismo a la fase A y se mezcló nuevamente a 2400 rpm durante 30 segundos. Por último, la fase C se agregó a la fase C y se mezcló nuevamente a 2400 rpm durante 30 segundos en el mezclador de alta velocidad.

10

## ES 2 726 181 T3

Ejemplo de aplicación técnica 12: Esmalte de uñas

Nombre INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
<i>Fase A</i>			
	Pigmento de efecto del ejemplo 9	4,00	
<i>Fase B</i>			
Acetato de butilo (y) acetato de etilo (y) nitrocelulosa (y) alcohol isopropílico	International Lacquers Nailpolish Base 15244	96,00	International Lacquers

5 El pigmento de efecto del ejemplo 9 puede utilizarse en un intervalo del 0,1 al 8,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación del esmalte de uñas. La compensación al 100 % en peso de la formulación puede realizarse con International Lacquers Nailpolish.

Se mezclaron la fase A y la fase B y a continuación se llenaron en un recipiente apropiado.

Ejemplo de aplicación técnica 13: Esmalte de uñas con efecto "soft touch"

Nombre INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
<i>Fase A</i>			
	Pigmento de efecto del ejemplo 9	4,00	
Polipropileno	Synafil W 1234	5,00	Eckart
<i>Fase B</i>			
Acetato de butilo (y) acetato de etilo (y) nitrocelulosa (y) alcohol isopropílico	International Lacquers Nailpolish Base 15244	91,00	International Lacquers

10 El pigmento de efecto del ejemplo 9 puede utilizarse en un intervalo del 0,1 al 8,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación del esmalte de uñas. La compensación al 100 % en peso de la formulación puede realizarse con International Lacquers Nailpolish.

Se mezcló la fase A, se agregó a la fase B y a continuación se llenó el esmalte de uñas en un recipiente apropiado.

Ejemplo de aplicación técnica 14: Esmalte de uñas acuoso

15 Los pigmentos de efecto de los ejemplos 1 a 7 y del ejemplo 9 pueden utilizarse en el esmalte de uñas acuoso de acuerdo con el documento WO 2007/115675 A2, ejemplo 1. En este sentido, el nivel de pigmentación asciende del 0,1 al 10,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación.

Ejemplo de aplicación técnica 15: Sombra de ojos líquida

Nombre INCI	Nombre del producto	% en peso	Fabricante/proveedor
<i>Fase A</i>			
Agua	Aqua	73,80	
Glicerina	Glycerin	3,00	H. Erhard Wagner
<i>Fase B</i>			

## ES 2 726 181 T3

PEG-800	Polyglycol 35000 S	0,60	Clariant
Copolímero de acríloildimetiltaurato de amonio/VP	Aristoflex AVC	0,80	Clariant
Copolímero de acrilato	Worlee Micromer CEK 20/50	5,00	Worlee
<i>Fase C</i>			
	Pigmento de efecto del ejemplo 3	10,00	
Copolímero de divinildimeticona/dimeticona Pareth-3 C12-C13, Pareth-23 C12-C13	Dow Corning HMW 2220 Non-Ionic Emulsion	6,00	Dow Corning
Fenoxietanol, etilhexilglicerina	Euxyl PE9010	0,80	Schülke & Mayr

El pigmento de efecto del ejemplo 3 puede utilizarse en un intervalo del 0,10 al 20,00 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de la sombra de ojos. La compensación al 100 % en peso de la formulación puede realizarse con agua.

- 5 Se agitó la fase A, a continuación se agregaron los ingredientes de la fase B individualmente a la fase A y se agitó hasta conseguir una consistencia uniforme. Después, se añadieron los ingredientes de la fase C individualmente a la fase AB y se agitó hasta conseguir nuevamente una consistencia uniforme.

## REIVINDICACIONES

1. Pigmento de efecto dorado que comprende un sustrato en forma de plaquitas no metálico y un recubrimiento aplicado sobre el sustrato, comprendiendo el recubrimiento
- 5 a) opcionalmente una capa 1, que comprende o consta de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/o hidrato de óxido de estaño,
- b) una capa 2 que comprende al menos un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal, siendo el ion de metal al menos un ion de metal seleccionado del grupo de los metales que constan de Fe, Sn, Ti y Zr,
- 10 c) una capa 3 que comprende al menos un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal, siendo el ion de metal al menos un ion de metal seleccionado del grupo de los metales que constan de Fe, Sn, Ti y/o Zr, al menos una de las capas 2 o 3 contiene al menos dos iones de metal distintos y al menos uno de los dos iones de metal distintos es un ion de hierro, y estando interrumpidas las capas 2 y 3 por un estrato espaciador, encontrándose el porcentaje de óxido de hierro, hidróxido de hierro y/o hidrato de óxido de hierro en el pigmento de efecto dorado en un intervalo del 1 % en peso al 45 % en peso, determinado mediante RFA y con respecto al peso total del pigmento de efecto dorado, y encontrándose los grosores de capa medios de las capas 2 y 3 respectivamente en un intervalo de 60 nm a 170 nm.
- 15
2. Pigmento de efecto dorado de acuerdo con la reivindicación 1, estando seleccionado el sustrato en forma de plaquita no metálico del grupo que consta de plaquitas de mica naturales, plaquitas de mica sintéticas, plaquitas de vidrio, plaquitas de óxido de hierro, plaquitas de SiO<sub>2</sub>, plaquitas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, plaquitas de caolín, plaquitas de talco, plaquitas de grafito, plaquitas de oxocloruro de bismuto y sus mezclas, y estando recubierto y calcinado el sustrato en forma de plaquitas no metálico opcionalmente con al menos un óxido de metal, un hidróxido de metal y/o un hidrato de óxido de metal.
- 20
3. Pigmento de efecto dorado de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo el pigmento de efecto capas de alta y baja refracción adicionales así como al menos un estrato espaciador adicional.
4. Pigmento de efecto dorado de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, encontrándose el porcentaje de óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal, comprendiendo o siendo el al menos un ion de metal un ion de metal del grupo de los metales que constan de Sn, Ti y Zr, en un intervalo de en conjunto del 10 al 75 % en peso, y encontrándose el porcentaje de óxido de hierro, hidróxido de hierro y/o hidrato de óxido de hierro en un intervalo del 1,5 % en peso al 25 % en peso, respectivamente determinado mediante RFA, respectivamente calculado como óxido de metal y respectivamente con respecto al peso total del pigmento de efecto dorado.
- 25
5. Pigmento de efecto dorado de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, no presentando las capas 2 y 3 ningún óxido de estaño, hidróxido de estaño y/o hidrato de óxido de estaño, y encontrándose el porcentaje de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/o hidrato de óxido de estaño, en el pigmento de efecto dorado en un intervalo del 0,01 % en peso al 1,5 % en peso, determinado mediante RFA como dióxido de estaño y con respecto al peso total del pigmento de efecto dorado.
- 30
6. Pigmento de efecto dorado de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, presentando el estrato distanciador conexiones y cavidades.
- 35
7. Pigmento de efecto dorado de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, presentando el al menos un estrato distanciador respectivamente una altura  $h_a$  en un intervalo de 5 nm a 120 nm.
8. Pigmento de efecto dorado de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, estando dispuesto el al menos un estrato distanciador fundamentalmente en paralelo respecto a la superficie del sustrato en forma de plaquitas sintético no metálico.
- 40
9. Procedimiento para preparar el pigmento de efecto dorado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:
- i. aplicación opcional de una capa no calcinada, que comprende o consta de óxido de estaño, hidróxido de estaño y/o hidrato de óxido de estaño, sobre el sustrato en forma de plaquitas no metálico,
- 45
- ii. aplicación secuencial de tres capas A, B y C no calcinadas de respectivamente un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal, siendo el ion de metal un ion de metal seleccionado del grupo de los metales que constan de Fe, Sn, Ti y Zr, y siendo al menos uno de estos iones de metal un ion de hierro, disponiéndose las capas A, B y C directamente una sobre otra, y siendo el al menos un óxido de metal, hidróxido de metal y/o hidrato de óxido de metal aplicado en la capa B, con respecto al ion de metal, distinto del o de los ion(es) de metal de los óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal de la capa A y/o de la capa C,
- 50
- iii. calcinación del producto obtenido en la etapa (ii) a una temperatura en un intervalo de 450 °C a 990 °C obteniendo el pigmento de efecto dorado que comprende al menos un estrato espaciador.

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, difundándose los iones de metal contenidos en la capa B, al menos parcialmente, en la capa A y/o en la capa C configurando el al menos un estrato espaciador en el pigmento de efecto calcinado.
- 5 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 o 10, no comprendiendo los dos o tres óxidos de metal, hidróxidos de metal y/o hidratos de óxido de metal aplicados secuencialmente para generar las capas B y C o las capas A, B y C ningún ion de metal seleccionados del grupo de los metales que constan de Si, Mg y Al.
12. Uso de los pigmentos de efecto dorados de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 en formulaciones cosméticas, plásticos, láminas, productos textiles, materiales cerámicos, vidrios, colorantes, tintas de impresión, tintas, barnices y/o barnices en polvo.
- 10 13. Objeto que comprende al menos un pigmento de efecto dorado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8.

Ilustración 1:

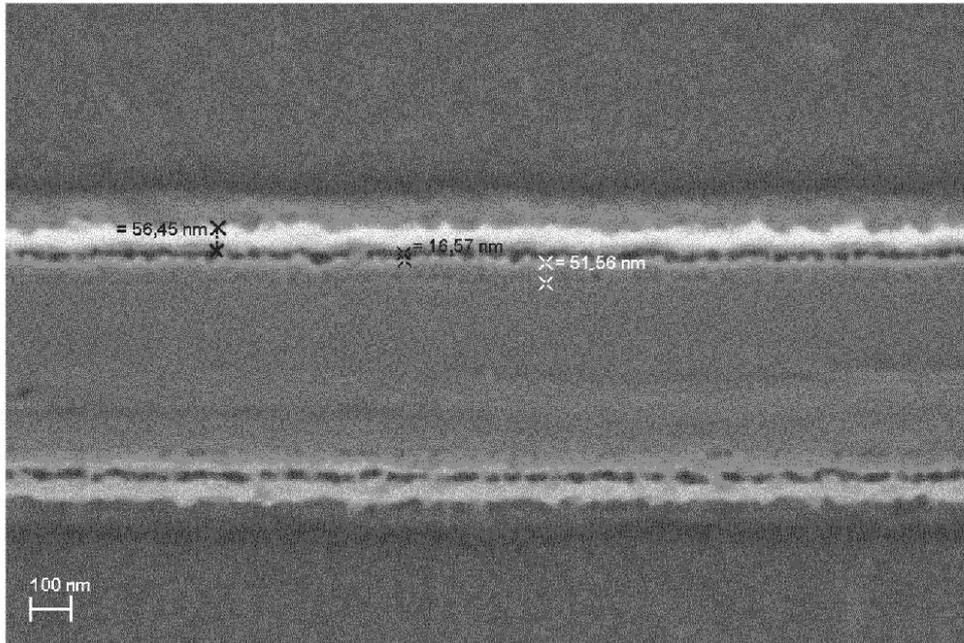


Ilustración 2:

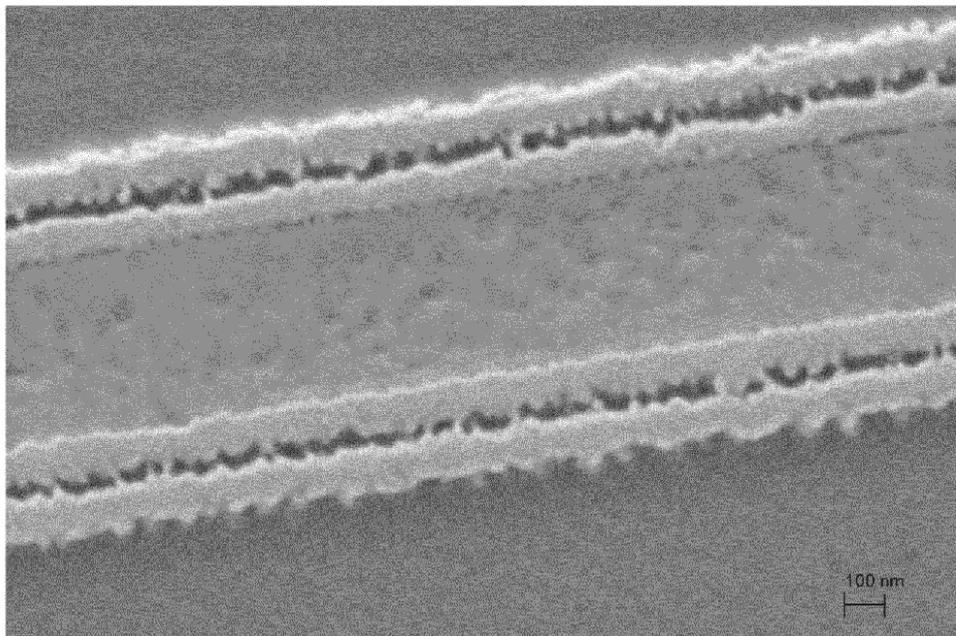


Ilustración 3:

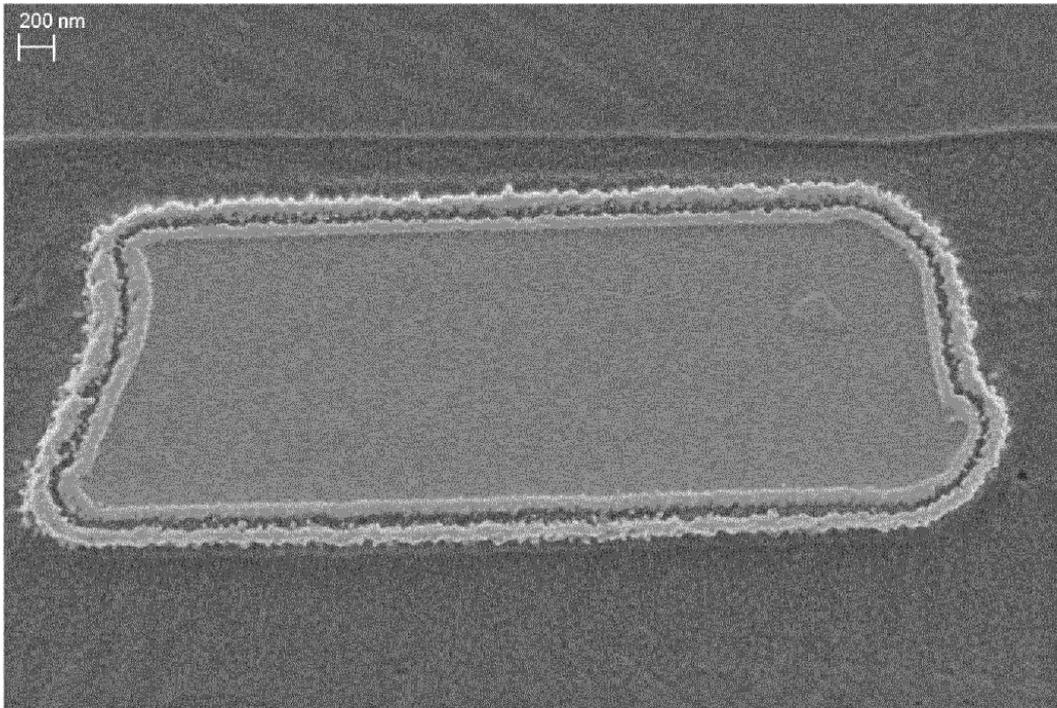


Ilustración 4:

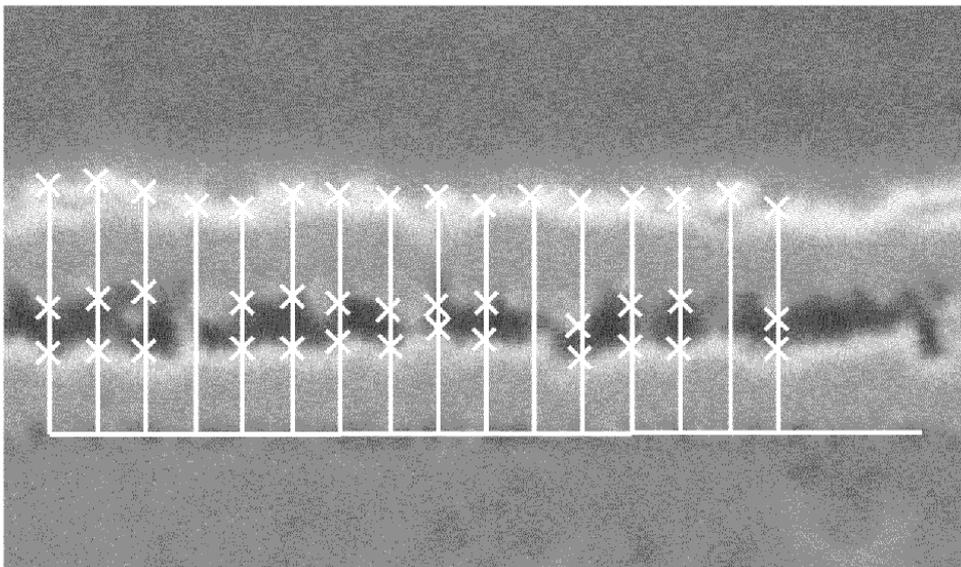


Ilustración 5:

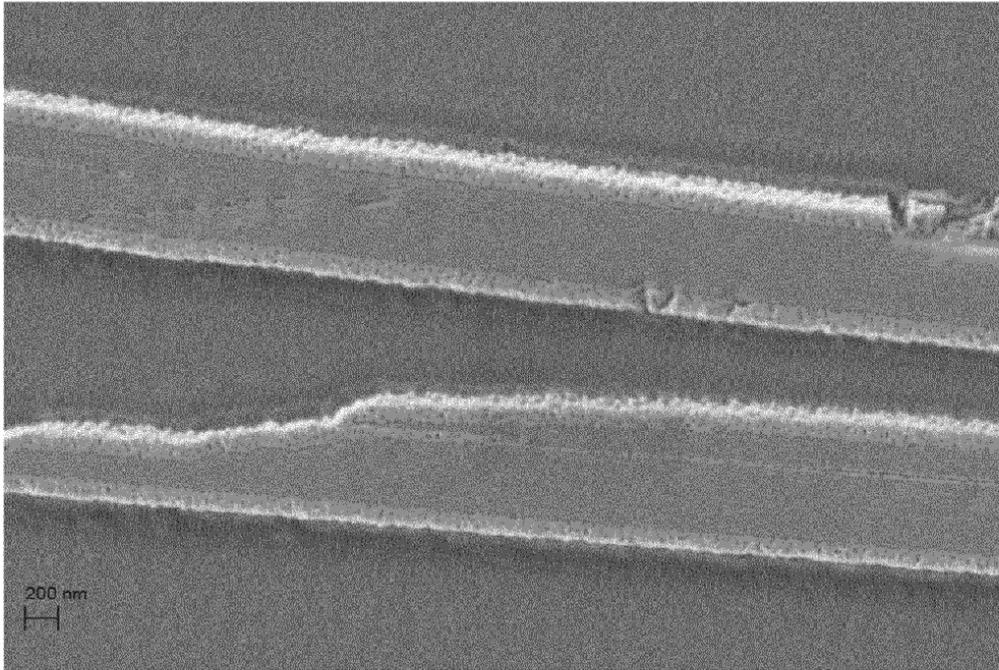


Ilustración 6:

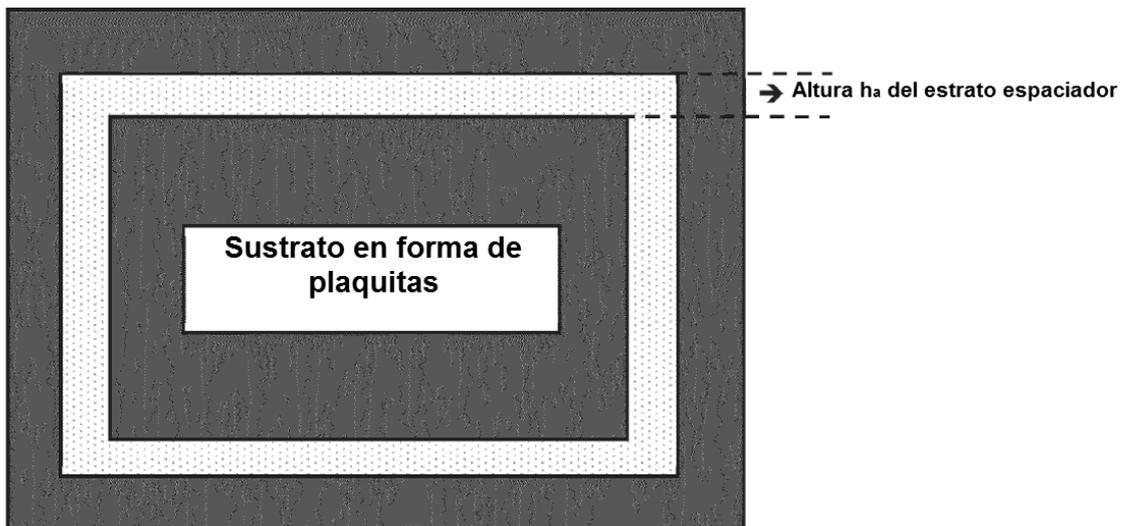


Ilustración 7:

