(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 754 653**

(51) Int. Cl.:

C09C 1/00	(2006.01)	***C09D 5/36***	(2006.01)
C04B 41/86	(2006.01)		
C03C 8/14	(2006.01)		
C03C 17/22	(2006.01)		
C03C 3/091	(2006.01)		
C03C 8/02	(2006.01)		
C04B 41/00	(2006.01)		
C04B 41/50	(2006.01)		
C09D 1/00	(2006.01)		
C09D 5/03	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2016** **E 16002113 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019** **EP 3159380**

(54) Título: **Mezcla de pigmentos/fritas**

(30) Prioridad:

19.10.2015 DE 102015013400

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.04.2020

(73) Titular/es:

MERCK PATENT GMBH (100.0%)
Frankfurter Strasse 250
64293 Darmstadt , DE

(72) Inventor/es:

HAMM, LUKAS;
HANDROSCH, CARSTEN y
NELISCHER, NICOLE

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 754 653 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

Mezcla de pigmentos/fritas

La invención se refiere a fritas o bien mezclas de fritas con pigmentos de brillo perlado para esmaltes cerámicos, que son estables por encima de 1.000 ºC.

Por regla general se usan para aplicaciones decorativas en esmaltes cerámicos mezclas de pigmentos, por ejemplo pigmentos de efecto, y fritas/mezclas de fritas cerámicas. En particular con el uso para esmaltes cerámicos en el intervalo de alta temperatura por encima de 1.000 ºC, por ejemplo para azulejos en la cochura simple a 1.100 - 1.200 ºC, baldosas en la cochura simple a 1.100 - 1.250 ºC, porcelana a 1.100 - 1.300 ºC, así como en la cochura doble a 1.050 - 1.080 ºC, tal como se usan precisamente también en el caso de azulejos decorativos o bien porcelana, aparece el problema de que los pigmentos, en particular los representantes de la clase de los pigmentos de brillo perlado, no quedan sin daños por regla general en las condiciones agresivas que están constituidas por masa fundida oxídica (componentes de frita) y altas temperaturas durante el proceso de cochura.

Han existido por tanto en el pasado esfuerzos de estabilizar los pigmentos de efecto, en particular pigmentos de brillo perlado, mediante envoltura con capas protectoras aislantes para tales aplicaciones sumamente exigentes térmica y químicamente.

Por el estado de la técnica se sabe que con el uso de pigmentos de brillo perlado en esmaltes cerámicos en el intervalo de uso de > 1.000 ºC debe contarse con una pérdida clara del poder colorante y del efecto de brillo perlado. Para evitar esto deben estar encapsulados estos pigmentos o bien en capas protectoras adicionales o sin embargo el uso de pigmentos de brillo perlado está limitado en este campo de aplicación de alta temperatura a pigmentos de brillo perlado revestidos con óxido de hierro en engobes o fundentes especialmente modificados.

En el documento EP 220 509 A1 se describe por ejemplo la estabilización de pigmentos de brillo perlado por medio de capas de SnO_2 y/o de CeO_2.

Por el documento EP 307 771 A1 se conoce la encapsulación de pigmentos de brillo perlado con capas de SnO_2 impurificadas con Au para la combinación de estabilización y nuevos efectos decorativos. Para conseguir la estabilización deseada pueden aplicarse en ambos casos cantidades sustanciales de los óxidos/combinaciones de óxidos mencionados. Así ha resultado conveniente aplicar el revestimiento de protección en cantidades de aproximadamente el 5 - 30 % en peso con respecto al pigmento total.

En el documento DE 39 32 424 C1 se dan a conocer combinaciones de pigmento de brillo perlado / fritas con y sin pigmentos absortivos adicionales. El intervalo de uso de la frita de vidrio pigmentada se encuentra sin embargo sólo en como máximo 700-900 ºC.

En el documento GB 2 096 592 A se describe el uso de pigmentos de brillo perlado en fundentes cerámicos que contienen fritas. A este respecto no se ocupa de la temperatura de cochura objetivo ni de los problemas especiales en el uso de pigmentos de brillo perlado a temperaturas de > 1.000 ºC.

En la patente estadounidense 5.783.506 se describe el uso de pigmentos de mica revestidos con TiO_2 o Fe_2O_3 en fundentes cerámicos con capacidad de “foliación”, es decir formulaciones que están constituidas por frita, agente dispersante, aglutinante, mica y pigmento de brillo perlado a base de mica, de una viscosidad definida. La invención en esta patente estadounidense consiste en que los pigmentos de brillo perlado mediante la adición de mica migran a la superficie del esmalte (foliación).

Por el documento US 4.353.991 se conoce el uso de pigmentos de brillo perlado del tamaño de partícula de 1-200 µm en “esmalte de vidrio fritado” en un intervalo de concentración del 0,5 al 25,0 % en peso con respecto a la masa de la mezcla de frita/pigmento. Sin embargo es posible el intervalo de uso de estas mezclas sólo a temperaturas hasta como máximo 538-760 ºC.

El documento EP 0 419 843 A1 describe el uso de pigmentos de brillo perlado en una concentración de uso del 5-20 % en peso en una frita de vidrio. Para la temperatura de uso se han mencionado 800-900 ºC para la cochura rápida o bien 700-800 ºC para la cochura normal.

En el documento CN 101462895A se da a conocer el uso del 10-60 % en peso de pigmentos de brillo perlado dorados en esmaltes a 1.000 - 1.200 ºC. La frita usada se compone a este respecto de

SiO_2:	55 ~ 80 %
Al_2O_3:	5 ~ 20 %
CaO:	0.5 - 3 %
MgO:	0 - 2 %
Na_2O:	1 ~ 5 %

K_2O: < 5 %

B_2O_3: 3 ~ 15 %.

En este caso es desventajoso que el uso esté limitado exclusivamente a pigmentos de brillo perlado de color dorado especiales a base de mica, no dándose a conocer la estructura de capas de los pigmentos de brillo perlado de color dorado. El número y la elección de color de los pigmentos que pueden usarse están limitados en el documento CN 101462895A por consiguiente muy fuertemente.

Por el documento DE 198 59 420 A1 se conocen engobes modificados con efecto de brillo perlado. El revestimiento de artículos de arcilla y cerámica para la mejora (imprimación) de la superficie mediante refinamiento o pintura se realiza habitualmente con engobes. Mediante los engobes modificados se consigue una mejor adherencia de los engobes sobre el ladrillo cocido o no cocido, artículos de arcilla y cerámica. El engobe contiene una frita para el intervalo de cochura de 600-1200 ºC y uno o varios pigmentos de brillo perlado.

Las soluciones conocidas por el estado de la técnica, tal como por ejemplo la encapsulación de los pigmentos, son costosas en la preparación, dado que en la producción debe realizarse otra etapa de procedimiento para la aplicación de la capa protectora. Además, dependiendo de la composición de la capa protectora pueden producirse efectos desventajosos, tal como por ejemplo enturbiamiento del esmalte y modificaciones del color en el pigmento o bien peor control del efecto de color en el medio de aplicación. La segunda solución – el uso de pigmentos de brillo perlado con capa de óxido de hierro – está muy limitada con respecto al color a los efectos de color, que pueden conseguirse mediante pigmentos de brillo perlado revestidos con óxido de hierro.

Por tanto, el objetivo consistía en encontrar una combinación de frita y pigmento de brillo perlado que pueda controlarse bien y fiable en particular desde el punto de vista técnico de aplicación, que fuera estable a temperaturas por encima de 1.000 ºC y al mismo tiempo condujera a una orientación planoparalela óptima de los pigmentos de brillo perlado en el esmalte y con ello mejorara claramente la acción de color de pigmentos de brillo perlado en el caso del uso para esmaltes cerámicos en el intervalo de alta temperatura, es decir a temperaturas > 1.000 ºC. Además debía ampliarse claramente el espectro de color que puede usarse de acuerdo con la invención en torno a blanco de plata con interferencia de TiO_2, colores de interferencia de TiO_2 (dorado, cobre, rojo, violeta, azul, turquesa y verde), así como colores de interferencia de óxido de hierro en el intervalo de dorado, broce, cobre y rojo.

Sorprendentemente se encontró ahora que en combinaciones de fritas/pigmentos de brillo perlado con fritas ricas en Al_2O_3, las denominadas fritas “duras”, son especialmente estables los pigmentos de brillo perlado a base de sustratos en forma de escama en el intervalo de uso de temperaturas > 1.000 ºC y por consiguiente se consiguen efectos de color especialmente atractivos y que pueden controlarse fácilmente.

El objeto de la presente invención es, por tanto, de acuerdo con la reivindicación 1, una mezcla de pigmentos de brillo perlado/fritas, en la que la proporción de pigmento de brillo perlado en la mezcla asciende a del 5 - 95 % en peso, con respecto a la mezcla y la frita contiene al menos el 5 % de Al_2O_3.

El uso de fritas “duras” conduce a una orientación planoparalela claramente mejorada de los pigmentos de brillo perlado dentro del esmalte y con ello a un efecto óptico optimizado del esmalte, en particular en lo que se refiere al color y al brillo. La orientación planoparalela optimizada de los pigmentos de brillo perlado se fomenta a este respecto además mediante la combinación de acuerdo con la invención de pigmentos de brillo perlado y frita dura y permite una alta concentración de uso de pigmento de > 30 % en peso, preferentemente > 50 % en peso y en particular del 60-95 %. Además, la mezcla de pigmentos/fritas inventiva optimizada para el intervalo de temperatura objetivo en la aplicación permite al usuario una empleabilidad fiable de los pigmentos de brillo perlado en esmaltes cerámicos, que debido a la constancia de color va acompañado comuna capacidad de ajuste fácil del efecto de color.

La mezcla de pigmentos de brillo perlado/fritas de acuerdo con la invención permite además que el espectro de color se ensanche en torno a pigmentos de interferencia de TiO_2 con tonos de blanco de plata y de interferencia de color atractivos, así como en torno a pigmentos de interferencia de Fe_2O_3 con colores de cuerpo, tonos dorados, de bronce, cobre, así como rojo. Finalmente, esta combinación inventiva optimizada para el intervalo de temperatura objetivo en la aplicación permite al usuario una empleabilidad fiable de los pigmentos.

Cuando la proporción en peso de pigmentos en la mezcla de pigmentos de brillo perlado/fritas asciende a del 5 - 95 % en peso, de manera especialmente preferente a del 20 - 85 % en peso y en particular a del 30 - 80 % en peso, con respecto a la mezcla de pigmentos/fritas, los pigmentos de brillo perlado en la denominada frita “dura” con un contenido en Al_2O_3 de ≥ 5 % en peso con respecto a la frita, muestran una orientación planoparalela bien marcada de las partículas de pigmento de brillo perlado individuales.

Con un espesor de capa predeterminado y tamaños de grano comparables se favorece mediante una alta pigmentación de la frita la orientación casi planoparalela que repercute en un efecto de brillo perlado claramente más fuerte. Con concentración de pigmento más baja se encuentra una distribución estadística de la orientación, tal como se representa en las figuras 1 y 2. En estas dos figuras, que representan vistas en corte laterales por una capa de frita pigmentada antes del proceso de cochura, están representadas las partículas de la frita como partículas

redondas u ovaladas y los pigmentos de brillo perlado como palitos.

La orientación a ser posible planoparalela, ventajosa para la optimización del efecto de color de los pigmentos de brillo perlado puede favorecerse además adicionalmente cuando la relación del espesor del pigmento de brillo perlado con respecto al tamaño de la partícula de frita asciende en promedio en al menos una dimensión a de 0,01 - 2, en particular a de 0,5 - 1,5 y muy especialmente a 1. Las partículas de frita están formadas a este respecto por regla general en forma de escamas (definido mediante una relación de aspecto = relación de diámetro de partícula con respecto a espesor de partícula ≥ 4:1), en forma de esfera, de manera ovalada o están formadas de manera irregular. Decisiva para la orientación es la medida en al menos una dimensión.

Cuando por ejemplo el pigmento de brillo perlado presenta un espesor de 700 nm, debía mezclarse éste preferentemente con partículas de frita que presentaran las siguientes dimensiones: fritas en forma de escamas con un espesor de 700 nm, fritas en forma de esfera con un diámetro de 700 nm o partículas de frita ovaladas o bien formadas de manera irregular con un tamaño de partícula promedio de 700 nm.

Las dimensiones preferentes de frita y pigmento de brillo perlado se mencionan a continuación en algunos ejemplos ejemplares:

1) espesor de pigmento: 800 nm, tamaño de las partículas de frita en al menos una dimensión 800 nm, relación: 1
2) espesor de pigmento: 800 nm, tamaño de las partículas de frita en al menos una dimensión 1600 nm, relación: 0,5
3) espesor de pigmento: 800 nm, tamaño de las partículas de frita en al menos una dimensión 400 nm, relación: 2
4) espesor de pigmento: 1600 nm, tamaño de las partículas de frita en al menos una dimensión 1600 nm, relación: 1
5) espesor de pigmento: 1600 nm, tamaño de las partículas de frita en al menos una dimensión 3200 nm, relación: 0,5
6) espesor de pigmento: 1600 nm, tamaño de las partículas de frita en al menos una dimensión 800 nm, relación: 2.

Con valores mayores de 2 no puede distinguirse por regla general ninguna mejora esencial en la orientación de las partículas de pigmento, alterándose menos la orientación planoparalela, favorable para el efecto de brillo perlado intensivo deseado, de los pigmentos de brillo perlado en el esmalte, cuanto más pequeñas son las partículas de frita en promedio en relación con las partículas de pigmento, tal como se representa esquemáticamente en las figuras 3-5. Además repercuten las partículas de frita en forma de escamas generalmente muy positivamente en la orientación planoparalela de pigmentos de brillo perlado igualmente en forma de escamas. En las figuras representan las partículas ovaladas o redondas las partículas de frita, mientras que en el caso de los palitos se trata de los pigmentos de brillo perlado a base de sustratos en forma de escamas.

El uso de fritas gruesas, tal como se representa en la figura 3, conduce a una desorientación, mientras que el uso representado esquemáticamente en las figuras 4 y 5 de una frita más fina, es decir las partículas de frita son en al menos una dimensión más pequeñas que o casi igual de grandes que las partículas de pigmento de brillo perlado, lo que conduce por regla general a una orientación muy buena de los pigmentos de brillo perlado. En el caso de fritas más finas, tienen las partículas de frita preferentemente dimensiones en el orden de magnitud de los espesores de pigmento, es decir de 10-2.000 nm y en particular de 50-1.500 nm.

Tal como se ha mencionado ya, la orientación planoparalela óptima de los pigmentos de brillo perlado se fomenta mediante la combinación de acuerdo con la invención de pigmento de brillo perlado y frita dura, fomentándose esta concentración de uso de pigmento especialmente alta de > 30 % en peso. El efecto aumenta a este respecto por regla general con concentración de pigmento creciente sucesivamente de ≥ 30 % en peso, a través de ≥ 50 % en peso hasta ≥ 90 % en peso y sólo se limita mediante la desintegración pulverulenta incipiente del pigmento del esmalte con proporción de frita demasiado baja.

Además de la orientación óptima de las partículas de pigmento de brillo perlado individuales, desempeña además la estabilidad frente a la temperatura así como la estabilidad frente a medio altamente reactivo de manera química (la masa fundida de frita) un papel decisivo para el uso de la mezcla de pigmentos/fritas. Mediante el uso de fritas que contienen Al_2O_3 se eleva la estabilidad frente a la temperatura. La proporción de Al_2O_3 en la frita asciende preferentemente a ≥ 5 % en peso, en particular a ≥ 7 % en peso y de manera muy especialmente preferente a ≥ 9 % en peso con respecto a la frita.

Las fritas que pueden obtenerse comercialmente se componen habitualmente de partes constituyentes habituales en la frita, tal como por ejemplo Al_2O_3, SiO_2, B_2O_3, TiO_2, ZrO_2, Sb_2O_3, P_2O_5, Fe_2O_3, óxidos alcalinos y óxidos alcalinotérreos.

Las fritas preferentes contienen
- (Na_2O + K_2O + Li_2O) < 10 % en peso
- Al_2O_3 > 5 % en peso
- SiO_2 > 50 % en peso

ascendiendo la proporción total de todas las partes constituyentes de la frita al 100 %.

Las fritas adecuadas con una proporción de Al_2O_3 ≥ 5 % en peso con respecto a la frita pueden obtenerse comercialmente. Como ejemplo, sin limitar a este respecto la proporción de las fritas/fundentes que van a usarse, se

mencionan FLUX 101911, FLUX DSDC101915, Fritte DA4193 o Fritte DA4113 de Ferro.

La estabilidad frente a la temperatura puede elevarse adicionalmente – de manera puramente opcional – cuando la mezcla de pigmentos/fritas de acuerdo con la invención se usa sobre un engobe aplicado previamente sobre la pieza de trabajo (pasta). Los engobes son mezclas que pueden contener fritas cerámicas fundidas, materias primas cerámicas o bien minerales, harina de porcelana para vajilla o bien vidrio y agentes de enturbiamiento inorgánicos. Estos engobes pueden aplicarse en forma molida como suspensiones acuosas (barbotina) sobre sustratos cerámicos, para enmascarar el tono de color del sustrato y mejorar el procesamiento de los posteriores revestimientos o capas, sin que al mismo tiempo se vea influida negativamente la adherencia o la calidad de superficie del producto acabado. Mediante el uso del engobe aumenta la temperatura de uso otra vez en 40 - 80 K, por ejemplo desde 1120-1160 ºC hasta 1180-1200 ºC.

Preferentemente puede secarse al horno la mezcla de pigmentos de brillo perlado/fritas de acuerdo con la invención sin embargo también directamente sobre la pieza de trabajo y muestra entonces efectos de color altamente cromáticos en el intervalo de temperatura objetivo alta, es decir a de 1150 - 1200 ºC. Con ello resulta la ventaja adicional de que la decoración con color puede aplicarse con sólo una etapa de impresión sobre la pieza de trabajo, mientras que para el engobe sería necesario una segunda etapa de impresión.

Finalmente se consigue por regla general una estabilidad frente a la temperatura especialmente alta cuando se usan pigmentos de brillo perlado que se basan en sustratos estables frente a alta temperatura, en forma de escamas. Como ejemplos se mencionan en este caso: corindón - Al_2O_3, carborundo - SiC, nitruro de boro - BN, grafito y hematita - Fe_2O_3.

Pueden usarse también mezclas de distintos sustratos o mezclas de sustratos iguales con distintos tamaños de partícula. Los sustratos pueden mezclarse entre sí en cualquier relación de masa. Preferentemente se usan mezclas de 10 : 1 a 1 : 10, en particular mezclas 1 : 1. Se prefieren especialmente mezclas de sustrato que están constituidas por escamas de sustrato con distintos tamaños de partícula, en particular mezclas de fracción S (10-200 μm), fracción N (10 - 60 μm) y fracción F (5 - 25 μm), sin embargo también de fracción F (5 - 25 μm) y fracción M (1 - 15 μm).

El tamaño de los sustratos base es en sí no crítico y puede adaptarse al respectivo fin de aplicación y efecto objetivo/textura objetivo deseado: por ejemplo de brillo sedoso o fuertemente brillante.

Por regla general tienen los sustratos en forma de escamas un espesor de 0,05 - 5 μm, preferentemente de 0,1 - 2 μm, en particular de 0,1 - 1 μm. La dimensión en los otros dos intervalos asciende habitualmente a de 1 - 500 μm, preferentemente a de 1 - 250 μm, y en particular a de 1 - 60 μm.

El espesor al menos de una capa individual sobre el sustrato base del pigmento de brillo perlado es esencial para las propiedades ópticas del pigmento, tal como se ha descrito ya en numerosas patentes y solicitudes de patente, por ejemplo en los documentos DE 14 67 468, DE 19 59 988, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 25 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 343, DE 31 51 354, DE 31 51 355, DE 32 11 602, DE 32 35 017 o también en otros documentos de patentes conocidos por el experto y otras publicaciones.

El pigmento debe presentar al menos una capa ópticamente activa, preferentemente una capa de alta refracción (por ejemplo TiO_2, Fe_2O_3, SnO_2, etc.). Por capas de alta refracción ha de entenderse en el presente documento todas las capas que tienen un índice de refracción de $n \geq 1,8$, preferentemente de $n \geq 2,0$.

De manera muy especialmente preferente, en la mezcla de pigmentos de brillo perlado/fritas de acuerdo con la invención se usan pigmentos de brillo perlado a base de escamas de mica sintética, escamas de mica natural y de manera muy especialmente preferente a base de escamas establas frente a alta temperatura, tal como por ejemplo escamas de Al_2O_3, de SiC, de B_4C, de BN, de grafito, de TiO_2 y de Fe_2O_3.

Las escamas de sustrato adecuadas para los pigmentos de brillo perlado pueden estar impurificadas o no impurificadas. Siempre que estén impurificadas se trata en el caso de la impurificación preferentemente de Al, N, B, Ti, Zr, Si, In, Sn, o Zn o bien sus mezclas. Además pueden servir otros iones del grupo de los metales de transición (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Nb, Mo, Hf, Ta, W) e iones del grupo de los lantánidos como sustancias de impurificación.

En el caso de Al_2O_3 está el sustrato preferentemente no impurificado o impurificado con TiO_2, ZrO_2 o ZnO. En el caso de las escamas de Al_2O_3 se trata preferentemente de corindón. Las escamas de Al_2O_3 adecuadas son preferentemente escamas de α-Al_2O_3 impurificadas o no impurificadas, en particular escamas de α-Al_2O_3 impurificadas con TiO_2. Siempre que el sustrato esté impurificado, asciende la proporción de la impurificación preferentemente a del 0,01 - 5,00 % en peso, en particular a del 0,10 - 3,00 % en peso, con respecto al sustrato.

Las escamas de Al_2O_3 adecuadas tienen una distribución de diámetro de equivalencia, según la cual se encuentra el 90 % de las partículas en el intervalo de 5-45 μm, preferentemente de 5-40 μm.

Los valores D_{50} de las escamas de Al_2O_3 se encuentran preferentemente en el intervalo de 15-30 μm, de manera

muy especialmente preferente en el intervalo de 15-25 μm.

Los valores D_{10} se encuentran preferentemente en el intervalo de 5-15 μm, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 6-10 μm.

En toda la solicitud se determinan los valores D_{10}, D_{50} y D_{90} con Malvern MS 2000.

El espesor de las escamas de Al_2O_3 asciende preferentemente a de 50 - 1200 nm, preferentemente a de 150-800 nm y en particular a de 200-450 nm.

En una forma de realización muy especialmente preferente asciende el espesor de las escamas de Al_2O_3 a < 500 nm, preferentemente a de 150-450 nm y en particular a de 150-400 nm.

Preferentemente asciende el factor de forma (relación de aspecto: relación de diámetro/espesor) de las escamas de Al_2O_3 a 10-1000, en particular a 50-500.

En otra forma de realización preferente asciende el factor de forma de las escamas de Al_2O_3 a 30-200, en particular a 50-150.

En una forma de realización preferente está revestido el sustrato en forma de escamas con una o varias capas transparentes, semitransparentes y/u opacas que contienen óxidos de metal, hidratos de óxido de metal, silicatos de metal, subóxidos de metal, metales, fluoruros de metal, nitruros de metal, oxinitruros de metal o mezclas de estos materiales. Las capas de óxido de metal, hidratos de óxido de metal, silicato de metal, subóxido de metal, de metal, de fluoruro de metal, de nitruro de metal, de oxinitruro de metal o las mezclas de los mismos pueden ser de baja refracción (índice de refracción < 1,8) o de alta refracción (índice de refracción ≥ 1,8). Como óxidos de metal e hidratos de óxido de metal son adecuados todos los óxidos de metal o hidratos de óxidos de metal conocidos por el experto, tal como por ejemplo óxido de aluminio, hidrato de óxido de aluminio, óxido de silicio, hidrato de óxido de silicio, óxido de hierro, óxido de estaño, óxido de cerio, óxido de cinc, óxido de zirconio, óxido de cromo, silicato de zirconio $ZrSiO_4$, mullita, óxido de titanio, en particular dióxido de titanio, hidrato de óxido de titanio así como mezclas de los mismos, tal como por ejemplo ilmenita o pseudobrookita. Como subóxidos de metal pueden usarse por ejemplo los subóxidos de titanio (por ejemplo Ti_2O_3 o γ-Ti_3O_5). Como silicatos de metal son adecuados silicato de aluminio, silicato de Mg, de Ca, de Ba; silicatos alcalinotérreos mixtos, tal como por ejemplo, silicato de Ca-Mg, silicato de Zr o mezclas de los silicatos mencionados. Como metales son adecuados por ejemplo cromo, aluminio, níquel, plata, oro, titanio, cobre o aleaciones, como fluoruro de metal son adecuados por ejemplo fluoruro de magnesio. Como nitruros de metal u oxinitruros de metal pueden usarse por ejemplo los nitruros u oxinitruros de los metales titanio, zirconio y/o tántalo. Preferentemente se han aplicado sobre los soportes capas de óxido de metal, de metal, de fluoruro de metal y/o de hidrato de óxido de metal y de manera muy especialmente preferente capas de óxido de metal y/o de hidrato de óxido de metal. Además pueden encontrarse también estructuras de múltiples capas constituidas por capas de óxido de metal, de hidrato de óxido de metal, de metal o de fluoruro de metal de alta y baja refracción, alternándose preferentemente capas de alta refracción y de baja refracción. En particular se prefieren paquetes de capas de una capa de alta refracción y una capa de baja refracción, pudiendo estar aplicado sobre el soporte uno o varios de estos paquetes de capas. El orden de las capas de alta refracción y de baja refracción puede adaptarse a este respecto al soporte para incluir el soporte en la estructura de múltiples capas de manera conjunta. En otra forma de realización pueden estar mezcladas o impurificadas las capas de óxido de metal, de silicato de metal, de hidrato de óxido de metal, de subóxido de metal, de metal, de fluoruro de metal, de nitruro de metal, de oxinitruro de metal con colorantes u otros elementos. Como colorantes u otros elementos son adecuados por ejemplo pigmentos de color inorgánicos al como óxidos de metal de color, por ejemplo magnetita, óxido de cromo-(III)o pigmentos de color, tal como por ejemplo Thenards Blau (una espinela de Co-Al) o elementos tal como por ejemplo ytrio o antimonio, así como generalmente pigmentos de la clase de estructura de las perowskitas, pirocloros, rutilos y espinelas. Los pigmentos de brillo perlado que contienen estas capas muestran una alta variedad de color en relación a su color de cuerpo y pueden mostrar en muchos casos una modificación del color dependiente del ángulo (modificación de color) mediante interferencia.

La capa externa sobre el soporte es, en una forma de realización preferente, un óxido de metal de alta refracción. Esta capa externa puede ser adicionalmente sobre los paquetes de capas mencionados anteriormente o en soportes de alta refracción parte de un paquete de capas y por ejemplo de TiO_2, subóxidos de titanio, Fe_2O_3, SnO_2, ZnO, ZrO_2, Ce_2O_3, CoO, Co_3O_4, V_2O_5, Cr_2O_3 y/o mezclas de los mismos, tal como por ejemplo ilmenita o pseudobrookita.

El espesor de las capas de óxido de metal, de hidrato de óxido de metal, de silicato de metal, de subóxido de metal, de metal, de fluoruro de metal, nitruro de metal, de oxinitruro de metal o una mezcla de los mismos asciende habitualmente a de 3 a 300 nm y en el caso de las capas de óxido de metal, de hidrato de óxido de metal, de subóxido de metal, de fluoruro de metal, de nitruro de metal, oxinitruro de metal o una mezcla de las mismos asciende preferentemente a de 20 a 200 nm. El espesor de las capas de metal asciende preferentemente a de 4 a 50 nm.

La capa óptica está constituida preferentemente por TiO_2, ZrO_2, Fe_2O_3, Fe_3O_4, SnO_2, ZnO, o bien mezclas o combinaciones de los mismos. La capa puede estar no impurificada o impurificada. Los agentes de impurificación

adecuados son por ejemplo metales alcalinotérreos o bien sus compuestos, en particular calcio y magnesio. La proporción de la impurificación asciende por regla general a como máximo el 5 % en peso, con respecto a la respectiva capa.

De manera especialmente preferente, en el caso de la capa óptica se trata de una capa de TiO_2, capa de Fe_2O_3, una capa mixta de TiO_2/Fe_2O_3, una capa de pseudobrookita (Fe_2TiO_5) o de combinaciones de estas capas en un sistema de múltiples capas tal como por ejemplo TiO_2 - SiO_2 - TiO_2 o Fe_2O_3 - SiO_2 - Fe_2O_3.

El dióxido de titanio puede encontrarse en el revestimiento de alta refracción en la modificación de rutilo o en la modificación de anatasa, preferentemente se encuentra como rutilo. Los procedimientos para la preparación de rutilo se han descrito en el estado de la técnica por ejemplo en los documentos U.S. 5.433.779, U.S. 4.038.099, U.S. 6.626.989, DE 25 22 572 C2, EP 0 271 767 B1. Preferentemente antes de la precipitación de TiO_2 sobre la escama de sustrato se aplica una capa de óxido de estaño delgada (< 10 nm) que sirve como aditivo para transformar el TiO_2 en el rutilo.

El espesor de la capa ópticamente activa asciende preferentemente en cada caso a de 30 a 350 nm, en particular de 50 a 250 nm.

Los pigmentos de brillo perlado especialmente preferentes para la mezcla de pigmentos/fritas de acuerdo con la invención, a base de sustratos en forma de escamas se mencionan a continuación:

escama de sustrato + TiO_2
escama de sustrato + Fe_2O_3
escama de sustrato + Fe_3O_4
escama de sustrato + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + $FeTiO_3$
escama de sustrato + Fe_2TiO_5
escama de sustrato + ZrO_2
escama de sustrato + ZnO
escama de sustrato + SnO_2
escama de sustrato + Cr_2O_3
escama de sustrato + Ce_2O_3
escama de sustrato + TiO_x (reducido), en el que x = 1,50 - 1,95
escama de sustrato + TiO_2 + Fe_2O_3
escama de sustrato + TiO_2 + Fe_3O_4
escama de sustrato + Fe_2O_3 + TiO_2
escama de sustrato + TiO_2 + SiO_2 + TiO_2
escama de sustrato + TiO_2 + SnO_2 + TiO_2
escama de sustrato + TiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2
escama de sustrato + Fe_2O_3 + SiO_2 + TiO_2
escama de sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + SiO_2 + TiO_2
escama de sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + SiO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + TiO_2 + SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + TiO_2 + SiO_2
escama de sustrato + TiO_2 + Al_2O_3
escama de sustrato + TiO_2 + MgO x SiO_2 + TiO_2
escama de sustrato + Fe_2O_3 + MgO x SiO_2 + TiO_2
escama de sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + MgO x SiO_2 + TiO_2
escama de sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + MgO x SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + MgO x SiO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + TiO_2 + MgO x SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + SnO_2 + TiO_2 + SiO_2 + SnO_2 + TiO_2
escama de sustrato + SnO_2 + TiO_2 + SnO_2 + TiO_2
escama de sustrato + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3 + SiO_2 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3
escama de sustrato + Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2
escama de sustrato + Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3
escama de sustrato + TiO_2 + SnO_2 + TiO_2
escama de sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2
escama de sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3.
escama de sustrato + Fe_2TiO_5 + SnO_2 + Fe_2TiO_5
escama de sustrato + Fe_2TiO_5 + SiO_2 + Fe_2TiO_5

En otra forma de realización preferente se aplica en primer lugar sobre la escama de sustrato una primera capa de baja refracción. Por capa de baja refracción se entiende en esta solicitud una capa que presenta un índice de refracción de < 1,8.

Preferentemente se selecciona la capa de baja refracción sobre el sustrato del grupo de Al_2O_3, SiO_2, silicato de zirconio $ZrSiO_4$, mullita $3Al_2O_3$ x $2SiO_2$ o bien $2Al_2O_3$ x SiO_2 (mullita sinterizada o bien fundida) o silicato alcalinotérreo ($MSiO_3$; con M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} o $M_2Si_3O_8$; con M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}).

Los pigmentos preferentes con una capa de baja refracción (CBR) sobre la superficie de sustrato se caracterizan por la siguiente estructura:

escama de sustrato + CBR + TiO_2
escama de sustrato + CBR + Fe_2O_3
escama de sustrato + CBR + Fe_3O_4
escama de sustrato + CBR + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + CBR + $FeTiO_3$
escama de sustrato + CBR + Fe_2TiO_5
escama de sustrato + CBR + ZrO_2
escama de sustrato + CBR + ZnO
escama de sustrato + CBR + SnO_2
escama de sustrato + CBR + Cr_2O_3
escama de sustrato + CBR + Ce_2O_3
escama de sustrato + CBR + TiO_x (reducido), en el que x = 1,50 - 1,95
escama de sustrato + CBR + TiO_2 + Fe_2O_3
escama de sustrato + CBR + TiO_2 + Fe_3O_4
escama de sustrato + CBR + Fe_2O_3 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + TiO_2 + SiO_2 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + TiO_2 + SnO_2 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + TiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + Fe_2O_3 + SiO_2 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + TiO_2/Fe_2O_3 + SiO_2 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + TiO_2/Fe_2O_3 + SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + CBR + TiO_2/Fe_2O_3 + SiO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + CBR + TiO_2 + SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + CBR + TiO_2 + SiO_2
escama de sustrato + CBR + TiO_2 + Al_2O_3
escama de sustrato + CBR + TiO_2 + MgO x SiO_2 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + Fe_2O_3 + MgO x SiO_2 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + TiO_2/Fe_2O_3 + MgO x SiO_2 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + TiO_2/Fe_2O_3 + MgO x SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + CBR + TiO_2/Fe_2O_3 + MgO x SiO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + CBR + TiO_2 + MgO x SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + CBR + SnO_2 + TiO_2 + SiO_2 + SnO_2 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + SnO_2 + TiO_2 + SnO_2 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3 + SiO_2 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3
escama de sustrato + CBR + Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3
escama de sustrato + CBR + TiO_2 + SnO_2 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + CBR + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3
escama de sustrato + CBR + Fe_2TiO_5 + SnO_2 + Fe_2TiO_5
escama de sustrato + CBR + Fe_2TiO_5 + SiO_2 + Fe_2TiO_5

En la mezcla de pigmentos de brillo perlado/fritas de acuerdo con la invención pueden usarse también distintos pigmentos de brillo perlado como mezcla. Preferentemente se usa sólo una clase de pigmento de brillo perlado.

Por capa o revestimiento se entiende en esta solicitud la cubrición completa del sustrato en forma de escamas.

Los pigmentos de brillo perlado pueden prepararse de manera relativamente fácil. El revestimiento de las escamas de sustrato se realiza preferentemente de manera química en húmedo, pudiéndose aplicar los procedimientos de revestimiento químicos en húmedo desarrollados para la preparación de pigmentos de brillo perlado. Los procedimientos de este tipo se describen por ejemplo en los documentos DE 14 67 468, DE 19 59 988, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 25 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 343, DE 31 51 354, DE 31 51 355, DE 32 11 602, DE 32 35 017 o también en otros documentos de patente conocidos por el experto y otras publicaciones.

Además puede realizarse el revestimiento de los sustratos también en un reactor de lecho fluidizado mediante revestimiento en fase gaseosa, pudiéndose aplicar de manera correspondiente por ejemplo los procedimientos propuestos en los documentos EP 0 045 851 A1 y EP 0 106 235 A1 para la preparación de pigmentos de brillo perlado.

En el caso del revestimiento en húmedo se suspenden las partículas de sustrato en agua y se mezclan con una o varias sales de metal solubles con un valor de pH adecuado para la hidrólisis, que se selecciona de modo que los óxidos de metal o bien hidratos de óxido de metal se precipiten directamente sobre las escamas, sin que se llegue a precipitaciones secundarias. El valor de pH se mantiene constante habitualmente mediante dosificación simultánea de una base o ácido. A continuación se separan los pigmentos, se lavan y se secan y eventualmente se someten a recocido, pudiéndose optimizar la temperatura de recocido con respecto al revestimiento en cada caso existente. Por regla general se encuentran las temperaturas de recocido entre 250 y 1000 ºC, preferentemente entre 350 y 900 ºC. En el caso deseado pueden separarse los pigmentos tras la aplicación de revestimientos individuales, pueden secarse y eventualmente pueden someterse a recocido para que se resuspendan de nuevo entonces para la precipitación de las otras capas.

Siempre que deba reducirse por ejemplo una capa de TiO_2 o una capa de TiO_2/Fe_2O_3, tiene lugar la reducción del pigmento de brillo perlado acabado preferentemente tras el secado, sometiéndose a recocido el pigmento a continuación a de 500 a 1200 ºC, preferentemente a de 500 - 1000 ºC, en particular a de 500 - 800 ºC, durante 0,5-5 h, preferentemente durante 0,5 - 2 h en condiciones reductoras, preferentemente bajo gas de formación (N_2/H_2). Con el uso de pigmentos recocidos reductores en el esmalte ha resultado sin embargo útil en las condiciones de cochura para la pieza de trabajo que va a esmaltarse seleccionar igualmente condiciones reductoras.

Para la mejora de la humectabilidad y/o compatibilidad con el medio a presión se recomienda con frecuencia, dependiendo del campo de uso, someter el pigmento de brillo perlado acabado a un revestimiento posterior inorgánico u orgánico o tratamiento posterior. Como revestimientos posteriores o bien tratamientos posteriores se tienen en cuenta por ejemplo los procedimientos descritos en los documentos DE-PS 22 15 191, DE-OS 31 51 354, DE-OS 32 35 017 o DE-OS 33 34 598. Mediante este revestimiento posterior se facilita el manejo del pigmento, en particular la introducción en distintos medios. Para la mejora de la humectabilidad, dispersabilidad y/o compatibilidad con los medios de aplicación pueden ser posibles revestimientos funcionales de revestimientos posteriores orgánicos, o bien revestimientos posteriores combinados de manera orgánica/inorgánica, por ejemplo con silanos, tal como se describen por ejemplo en los documentos DE 10348174, EP 0090259, EP 0 342 533, EP 0 632 109, EP 0 888 410, EP 0 634 459, EP 1 203795, WO 94/01498, WO 96/32446, WO 99/57204, WO 2004/092284, U.S. 5.759.255, U.S. 5.571.851, WO 01/92425 o en J.J. Ponjee, Philips Technical Review, vol. 44, n.º 3, 81 y siguientes y P.H. Harding J.C. Berg, J. Adhesion Sci. Technol. vol. 11 n.º 4, pág. 471-493. El revestimiento posterior comprende únicamente una proporción en peso del 0,1 al 5 % en peso, preferentemente del 0,5 al 3 % en peso, con respecto al pigmento de brillo perlado.

En una forma de realización especial de la invención están revestidos posteriormente los pigmentos de brillo perlado de manera hidrófoba o bien de manera anfifílica, lo que tiene como consecuencia en la aplicación a través de pastas de impresión la ventaja de la distribución más homogénea en el medio de impresión y con ello una distribución de color más homogénea sobre la pieza de trabajo.

La mezcla de pigmentos de brillo perlado/fritas de acuerdo con la invención amplia el espectro de color de esmaltes cerámicos pigmentados sobre ladrillos cocidos o no cocidos, baldosas y azulejos para aplicación interior o exterior, cerámica para sanitarios tal como bañeras, lavabos y tazas de inodoro, vajilla de porcelana, artículos de arcilla y cerámica en torno a colores de interferencia atractivos (plata, dorado, bronce, cobre, rojo, violeta, azul, turquesa, verde), así como con denominados pigmentos de brillo perlado de color de cuerpo, que se caracterizan por una combinación de color de interferencia y color de absorción en particular en el intervalo de tonos de color dorado, latón, bronce, cobre, rojo y verde. Además se posibilita también efectos de color completamente novedosos tal como los denominados efectos de modificación de color dependientes del ángulo de observación. Además es posible mediante la selección del pigmento de brillo perlado permitir nuevos efectos ópticos tal como efectos de centelleo / brillo y texturas gruesas o bien finas.

Es objeto de la invención también el uso de la mezcla de pigmentos de brillo perlado/fritas de acuerdo con la invención para esmaltes cerámicos sobre ladrillos cocidos o no cocidos, baldosas y azulejos para aplicación interior o exterior, cerámica para sanitarios, porcelana, artículos de arcilla y cerámica.

Son objeto de la invención, por consiguiente, también formulaciones que contienen la mezcla de pigmentos de brillo perlado/fritas de acuerdo con la invención.

Los siguientes ejemplos explicarán la invención, sin embargo sin limitarla.

Ejemplos

La preparación y la caracterización de una mezcla de pigmentos/fritas de acuerdo con la invención se divide en cuatro etapas:

1) Preparación de la pasta de impresión:

Para la preparación de retículas de colores finas e impresiones a modo de relieve sobre sustratos cerámicos por medio de pinturas cerámicas se usan aceites de serigrafia que impiden una dispersión de las pastas de color tras la impresión y dan como resultado impresiones de alta definición. Para ello se usan adiciones a los conocidos

aglutinantes, que están constituidas por ceras naturales o sintéticas finamente distribuidas y/o por materias finamente distribuidas, que pueden incorporarse durante la cochura en la estructura silicática del fundente, inorgánicas, silicáticas u oxídicas. El pigmento de brillo perlado con la correspondiente cantidad de frita y el medio de impresión (en los ejemplos se han usado aceite de serigrafía 221-ME y Screenprint Bulk 803035 MR – los dos productos habituales en el comercio de Ferro) se pesan para una serie de ensayos (véase la tabla 1) y se homogeneizan.

El pigmento de efecto de acuerdo con los ejemplos 1 a 275 se pesa con la correspondiente cantidad de frita de la siguiente composición

Frita	CaO	Na_2O	K_2O	BaO	Al_2O_3	SiO_2	B_2O_3
% en peso	9,7	5,2	1,1	1,3	10,1	69,6	3,0

y se homogeneiza.

El peso inicial de las materias primas correspondientes, es decir pigmento de brillo perlado, frita y aceite de impresión para la preparación de la pasta puede deducirse de la siguiente tabla:

Tabla 1:

N.º de ejemplo	**Pigmento de brillo perlado**		**Frita**	**Aceite de impresión**	**Relación adaptada**	**P_{Pigm} en el sólido**	**P_{Pigm} en la pasta**
1	1,5 g	Xirallic© Crystal Silver (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10 : 14	30,00	12,50
2	1,0 g	Xirallic© Crystal Silver (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10 : 15,6	22,22	8,70
3	0,8 g	Xirallic© Crystal Silver (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10 : 16,3	18,60	7,08
4	0,6 g	Xirallic© Crystal Silver (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10 : 17,1	14,63	5,41
5	1,5 g	Xirallic© Crystal Silver (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10 : 18	30,00	10,71
6	1,0 g	Xirallic© Crystal Silver (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10 : 20	22,22	7,41
7	0,8 g	Xirallic© Crystal Silver (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10 : 20,9	18,60	6,02
8	0,6 g	Xirallic© Crystal Silver (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10 : 22	14,63	4,58
9	1,5 g	Xirallic© Crystal Silver (Merck KGaA)	2,0 g	7,0 g	10 : 20	42,86	14,29
10	1,5 g	Xirallic© Crystal Silver (Merck KGaA)	1,5 g	7,0 g	10 : 23,3	50,00	15,00
11	1,5 g	Xirallic© Crystal Silver (Merck KGaA)	1,0 g	7,0 g	10 : 28	60,00	15,79
12	1,5 g	Xirallic© Crystal Silver (Merck KGaA)	0,5 g	7,0 g	10 : 35	75,00	16,67
13	5,0 g	Xirallic© Crystal Silver (Merck KGaA)	0,0 g	7,0 g	10 : 14	100,0 0	41,67
14	2,0 g	Xirallic© Crystal Silver (Merck KGaA)	3,0 g	7,0 g	10 : 14	40,00	16,67

15	3,8 g	Xirallic© Crystal Silver (Merck KGaA)	1,2 g	7,0 g	10 : 14	76,00	31,67
16	4,3 g	Xirallic© Crystal Silver (Merck KGaA)	0,7 g	7,0 g	10 : 14	86,00	35,83
17	4,5 g	Xirallic© Crystal Silver (Merck KGaA)	0,5 g	7,0 g	10 : 14	90,00	37,50
18	4,8 g	Xirallic© Crystal Silver (Merck KGaA)	0,2 g	7,0 g	10 : 14	96,00	40,00
19	4,9 g	Xirallic© Crystal Silver (Merck KGaA)	0,1 g	7,0 g	10 : 14	98,00	40,83
20	1,5 g	Iriodin© 103 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10 : 14	30,00	12,50
21	1,0 g	Iriodin© 103 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10 : 15,6	22,22	8,70
22	0,8 g	Iriodin© 103 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10 : 16,3	18,60	7,08
23	0,6 g	Iriodin© 103 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10 : 17,1	14,63	5,41
24	1,5 g	Iriodin© 103 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10 : 18	30,00	10,71
25	1,0 g	Iriodin© 103 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10 : 20	22,22	7,41
26	0,8 g	Iriodin© 103 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10 : 20,9	18,60	6,02
27	0,6 g	Iriodin© 103 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10 : 22	14,63	4,58
28	1,5 g	Iriodin© 103 (Merck KGaA)	2,0 g	7,0 g	10 : 20	42,86	14,29
29	1,5 g	Iriodin© 103 (Merck KGaA)	1,5 g	7,0 g	10 : 23,3	50,00	15,00
30	1,5 g	Iriodin© 103 (Merck KGaA)	1,0 g	7,0 g	10 : 28	60,00	15,79
31	1,5 g	Iriodin© 103 (Merck KGaA)	0,5 g	7,0 g	10 : 35	75,00	16,67
32	5,0 g	Iriodin© 103 (Merck KGaA)	0,0 g	7,0 g	10 : 14	100,0	41,67
33	2,0 g	Iriodin© 103 (Merck KGaA)	3,0 g	7,0 g	10 : 14	40,00	16,67
34	3,8 g	Iriodin© 103 (Merck KGaA)	1,2 g	7,0 g	10 : 14	76,00	31,67
35	4,3 g	Iriodin© 103 (Merck KGaA)	0,7 g	7,0 g	10 : 14	86,00	35,83
36	4,5 g	Iriodin© 103 (Merck KGaA)	0,5 g	7,0 g	10 : 14	90,00	37,50
37	4,8 g	Iriodin© 103 (Merck KGaA)	0,2 g	7,0 g	10 : 14	96,00	40,00
38	4,9 g	Iriodin© 103 KGaA)	0,1 g	7,0 g	10 : 14	98,00	40,83
39	1,5 g	Iriodin© 305 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:14	30,00	12,50
40	1,0 g	Iriodin© 305 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:15,6	22,22	8,70
41	0,8g	Iriodin© 305 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:16,3	18,60	7,08
42	0,6 g	Iriodin© 305 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:17,1	14,63	5,41
43	1,5 g	Iriodin© 305 (Merck KGAA)	3,5 g	9,0 g	10:18	30,00	10,71
44	1,0 g	Iriodin© 305 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:20	22,22	7,41
45	0,8 g	Iriodin© 305 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:20,9	18,60	6,02
46	0,6 g	Iriodin© 305 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:22	14,63	4,58

47	1,5 g	Iriodin© 305 (Merck KGaA)	2,0 g	7,0 g	10:20	42,86	14,29
48	1,5 g	Iriodin© 305 (Merck KGaA)	1,5 g	7,0 g	10:23,3	50,00	15,00
49	1,5 g	Iriodin© 305 (Merck KGaA)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
50	1,5 g	Iriodin© 305 (Merck KGaA)	0,5 g	7,0 g	10:35	75,00	16,67
51	5,0 g	Iriodin© 305 (Merck KGaA)	0,0 g	7,0 g	10:14	100,0	41,67
52	2,0 g	Iriodin© 305 (Merck KGaA)	3,0 g	7,0 g	10:14	40,00	16,67
53	3,8 g	Iriodin© 305 (Merck KGaA)	1,2 g	7,0 g	10:14	76,00	31,67
54	4,3 g	Iriodin© 305 (Merck KGaA)	0,7 g	7,0 g	10:14	86,00	35,83
55	4,5 g	Iriodin© 305 (Merck KGaA)	0,5 g	7,0 g	10:14	90,00	37,50
56	4,8 g	Iriodin© 305 (Merck KGaA)	0,2 g	7,0 g	10:14	96,00	40,00
57	4,9 g	Iriodin© 305 (Merck KGaA)	0,1 g	7,0 g	10:14	98,00	40,83
58	1,5 g	Iriodin© 4504 Lava Red (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:14	30,00	12,50
59	1,0 g	Iriodin© 4504 Lava Red (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:15,6	22,22	8,70
60	0,8 g	Iriodin© 4504 Lava Red (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:16,3	18,60	7,08
61	0,6 g	Iriodin© 4504 Lava Red (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:17,1	14,63	5,41
62	1,5 g	Iriodin© 4504 Lava Red (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:18	30,00	10,71
63	1,0 g	Iriodin© 4504 Lava Red (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:20	22,22	7,41
64	0,8 g	Iriodin© 4504 Lava Red (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:20,9	18,60	6,02
65	0,6 g	Iriodin© 4504 Lava Red (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:22	14,63	4,58
66	1,5 g	Iriodin© 4504 Lava Red (Merck KGaA)	2,0 g	7,0 g	10:20	42,86	14,29
67	1,5 g	Iriodin© 4504 Lava Red (Merck KGaA)	1,5 g	7,0 g	10:23,3	50,00	15,00
68	1,5 g	Iriodin© 4504 Lava Red (Merck KGaA)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
69	1,5 g	Iriodin© 4504 Lava Red (Merck KGaA)	0,5 g	7,0 g	10:35	75,00	16,67
70	5,0 g	Iriodin© 4504 Lava Red (Merck KGaA)	0,0 g	7,0 g	10:14	100,0 0	41,67
71	2,0 g	Iriodin© 4504 Lava Red (Merck KGaA)	3,0 g	7,0 g	10:14	40,00	16,67
72	3,8 g	Iriodin© 4504 Lava Red (Merck KGaA)	1,2 g	7,0 g	10:14	76,00	31,67
73	4,3 g	Iriodin© 4504 Lava Red (Merck KGaA)	0,7 g	7,0 g	10:14	86,00	35,83

74	4,5 g	Iriodin© 4504 Lava Red (Merck KGaA)	0,5 g	7,0 g	10:14	90,00	37,50
75	4,5 g	Iriodin© 4504 Lava Red (Merck KGaA)	0,2 g	7,0 g	10:14	96,00	40,00
76	4,8 g	Iriodin© 4504 Lava Red (Merck KGaA)	0,1 g	7,0 g	10:14	98,00	40,83
77	1,5 g	Iriodin© 9219 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:14	30,00	12,50
78	1,0 g	Iriodin© 9219 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:15,6	22,22	8,70
79	0,8 g	Iriodin© 9219 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:16,3	18,60	7,08
80	0,6 g	Iriodin© 9219 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:17,1	14,63	5,41
81	1,5 g	Iriodin© 9219 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:18	30,00	10,71
82	1,0 g	Iriodin© 9219 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:20	22,22	7,41
83	0,8 g	Iriodin© 9219 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:20,9	18,60	6,02
84	0,6 g	Iriodin© 9219 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:22	14,63	4,58
85	1,5 g	Iriodin© 9219 (Merck KGaA)	2,0 g	7,0 g	10:20	42,86	14,29
86	1,5 g	Iriodin© 9219 (Merck KGaA)	1,5 g	7,0 g	10:23,3	50,00	15,00
87	1,5 g	Iriodin© 9219 (Merck KGaA)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
88	1,5 g	Iriodin© 9219 (Merck KGaA)	0,5 g	7,0 g	10:35	75,00	16,67
89	5,0 g	Iriodin© 9219 (Merck KGaA)	0,0 g	7,0 g	10:14	100,0	41,67
90	2,0 g	Iriodin© 9219 (Merck KGaA)	3,0 g	7,0 g	10:14	40,00	16,67
91	3,8 g	Iriodin© 9219 (Merck KGaA)	1,2 g	7,0 g	10:14	76,00	31,67
92	4,3 g	Iriodin© 9219 (Merck KGaA)	0,7 g	7,0 g	10:14	86,00	35,83
93	4,5 g	Iriodin© 9219 (Merck KGaA)	0,5 g	7,0 g	10:14	90,00	37,50
94	4,8 g	Iriodin© 9219 (Merck KGaA)	0,2 g	7,0 g	10:14	96,00	40,00
95	4,9 g	Iriodin© 9219 (Merck KGaA)	0,1 g	7,0 g	10:14	98,00	40,83
96	1,5 g	Iriodin© 9444 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:14	30,00	12,50
97	1,0 g	Iriodin© 9444 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:15,6	22,22	8,70
98	0,8 g	Iriodin© 9444 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:16,3	18,60	7,08
99	0,6 g	Iriodin© 9444 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:17,1	14,63	5,41
100	1,5 g	Iriodin© 9444 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:18	30,00	10,71
101	1,0 g	Iriodin© 9444 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:20	22,22	7,41
102	0,8 g	Iriodin© 9444 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:20,9	18,60	6,02
103	0,6g	Iriodin© 9444 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:22	14,63	4,58
104	1,5 g	Iriodin© 9444 (Merck KGaA)	2,0 g	7,0 g	10:20	42,86	14,29
105	1,5 g	Iriodin© 9444 (Merck KGaA)	1,5 g	7,0 g	10:23,3	50,00	15,00
106	1,5 g	Iriodin© 9444 (Merck KGaA)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79

107	1,5 g	Iriodin© 9444 (Merck KGaA)	0,5 g	7,0 g	10:35	75,00	16,67
108	5,0 g	Iriodin© 9444 (Merck KGaA)	0,0 g	7,0 g	10:14	100,0	41,67
109	2,0 g	Iriodin© 9444 (Merck KGaA)	3,0 g	7,0 g	10:14	40,00	16,67
110	3,8 g	Iriodin© 9444 (Merck KGaA)	1,2 g	7,0 g	10:14	76,00	31,67
111	4,3 g	Iriodin© 9444 (Merck KGaA)	0,7 g	7,0 g	10:14	86,00	35,83
112	4,5 g	Iriodin© 9444 (Merck KGaA)	0,5 g	7,0 g	10:14	90,00	37,50
113	4,8 g	Iriodin© 9444 (Merck KGaA)	0,2 g	7,0 g	10:14	96,00	40,00
114	4,9 g	Iriodin© 9444 (Merck KGaA)	0,1 g	7,0 g	10:14	98,00	40,83
115	1,5 g	Iriodin© 9504 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:14	30,00	12,50
116	1,0 g	Iriodin© 9504 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:15,6	22,22	8,70
117	0,8 g	Iriodin© 9504 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:16,3	18,60	7,08
118	0,6 g	Iriodin© 9504 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:17,1	14,63	5,41
119	1,5 g	Iriodin© 9504 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:18	30,00	10,71
120	1,0 g	Iriodin© 9504 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:20	22,22	7,41
121	0,8 g	Iriodin© 9504 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:20,9	18,60	6,02
122	0,6 g	Iriodin© 9504 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:22	14,63	4,58
123	1,5 g	Iriodin© 9504 (Merck KGaA)	2,0 g	7,0 g	10:20	42,86	14,29
124	1,5 g	Iriodin© 9504 (Merck KGaA)	1,5 g	7,0 g	10:23,3	50,00	15,00
125	1,5 g	Iriodin© 9504 (Merck KGaA)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
126	1,5 g	Iriodin© 9504 (Merck KGaA)	0,5 g	7,0 g	10:35	75,00	16,67
127	5,0 g	Iriodin© 9504 (Merck KGaA)	0,0 g	7,0 g	10:14	100,0	41,67
128	2,0 g	Iriodin© 9504 (Merck KGaA)	3,0 g	7,0 g	10:14	40,00	16,67
129	3,8 g	Iriodin© 9504 (Merck KGaA)	1,2 g	7,0 g	10:14	76,00	31,67
130	4,3 g	Iriodin© 9504 (Merck KGaA)	0,7 g	7,0 g	10:14	86,00	35,83
131	4,5 g	Iriodin© 9504 (Merck KGaA)	0,5 g	7,0 g	10:14	90,00	37,50
132	4,8 g	Iriodin© 9504 (Merck KGaA)	0,2 g	7,0 g	10:14	96,00	40,00
133	4,9 g	Iriodin© 9504 (Merck KGaA)	0,1 g	7,0 g	10:14	98,00	40,83
134	1,5 g	Xirallic© F60-50 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:14	30,00	12,50
135	1,0 g	Xirallic© F60-50 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:15,6	22,22	8,70
136	0,8 g	Xirallic© F60-50 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:16,3	18,60	7,08
137	0,6 g	Xirallic© F60-50 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:17,1	14,63	5,41
138	1,5 g	Xirallic© F60-50 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:18	30,00	10,71

139	1,0 g	Xirallic© F60-50 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:20	22,22	7,41
140	0,8 g	Xirallic© F60-50 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:20,9	18,60	6,02
141	0,6 g	Xirallic© F60-50 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:22	14,63	4,58
142	1,5 g	Xirallic© F60-50 (Merck KGaA)	2,0 g	7,0 g	10:20	42,86	14,29
143	1,5 g	Xirallic© F60-50 (Merck KGaA)	1,5 g	7,0 g	10:23,3	50,00	15,00
144	1,5 g	Xirallic© F60-50 (Merck KGaA)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
145	1,5 g	Xirallic© F60-50 (Merck KGaA)	0,5 g	7,0 g	10:35	75,00	16,67
146	5,0 g	Xirallic© F60-50 (Merck KGaA)	0,0 g	7,0 g	10:14	100,0	41,67
147	2,0 g	Xirallic© F60-50 (Merck KGaA)	3,0 g	7,0 g	10:14	40,00	16,67
148	3,8 g	Xirallic© F60-50 (Merck KGaA)	1,2 g	7,0 g	10:14	76,00	31,67
149	4,3 g	Xirallic© F60-50 (Merck KGaA)	0,7 g	7,0 g	10:14	86,00	35,83
150	4,5 g	Xirallic© F60-50 (Merck KGaA)	0,5 g	7,0 g	10:14	90,00	37,50
151	4,8 g	Xirallic© F60-50 (Merck KGaA)	0,2 g	7,0 g	10:14	96,00	40,00
152	4,9 g	Xirallic© F60-50 (Merck KGaA)	0,1 g	7,0 g	10:14	98,00	40,83
153	1,5 g	Xirallic© F60-51 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:14	30,00	12,50
154	1,0 g	Xirallic© F60-51 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:15,6	22,22	8,70
155	0,8 g	Xirallic© F60-51 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:16,3	18,60	7,08
156	0,6 g	Xirallic© F60-51 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:17,1	14,63	5,41
157	1,5 g	Xirallic© F60-51 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:18	30,00	10,71
158	1,0 g	Xirallic© F60-51 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:20	22,22	7,41
159	0,8 g	Xirallic© F60-51 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:20,9	18,60	6,02
160	0,6 g	Xirallic© F60-51 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:22	14,63	4,58
161	1,5 g	Xirallic© F60-51 (Merck KGaA)	2,0 g	7,0 g	10:20	42,86	14,29

162	1,5 g	Xirallic© F60-51 (Merck KGaA)	1,5 g	7,0 g	10:23,3	50,00	15,00
163	1,5 g	Xirallic© F60-51 (Merck KGaA)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
164	1,5 g	Xirallic© F60-51 (Merck KGaA)	0,5 g	7,0 g	10:35	75,00	16,67
165	5,0 g	Xirallic© F60-51 (Merck KGaA)	0,0 g	7,0 g	10:14	100,0	41,67
166	2,0 g	Xirallic© F60-51 (Merck KGaA)	3,0 g	7,0 g	10:14	40,00	16,67
167	3,8 g	Xirallic© F60-51 (Merck KGaA)	1,2 g	7,0 g	10:14	76,00	31,67
168	4,3 g	Xirallic© F60-51 (Merck KGaA)	0,7 g	7,0 g	10:14	86,00	35,83
169	4,5 g	Xirallic© F60-51 (Merck KGaA)	0,5 g	7,0 g	10:14	90,00	37,50
170	4,8 g	Xirallic© F60-51 (Merck KGaA)	0,2 g	7,0 g	10:14	96,00	40,00
171	4,9 g	Xirallic© F60-51 (Merck KGaA)	0,1 g	7,0 g	10:14	98,00	40,83
172	1,5 g	Pyrisma© M40-58 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:14	30,00	12,50
173	1,0 g	Pyrisma© M40-58 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:15,6	22,22	8,70
174	0,8 g	Pyrisma© M40-58 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:16,3	18,60	7,08
175	0,6 g	Pyrisma© M40-58 (Merck KGaA)	3,5 g	7,0 g	10:17,1	14,63	5,41
176	1,5 g	Pyrisma© M40-58 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:18	30,00	10,71
177	1,0 g	Pyrisma© M40-58 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:20	22,22	7,41
178	0,8 g	Pyrisma© M40-58 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:20,9	18,60	6,02
179	0,6 g	Pyrisma© M40-58 (Merck KGaA)	3,5 g	9,0 g	10:22	14,63	4,58
180	1,5 g	Pyrisma© M40-58 (Merck KGaA)	2,0 g	7,0 g	10:20	42,86	14,29
181	1,5 g	Pyrisma© M40-58 (Merck KGaA)	1,5 g	7,0 g	10:23,3	50,00	15,00
182	1,5 g	Pyrisma© M40-58 (Merck KGaA)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
183	1,5 g	Pyrisma© M40-58 (Merck KGaA)	0,5 g	7,0 g	10:35	75,00	16,67
184	5,0 g	Pyrisma© M40-58 (Merck KGaA)	0,0 g	7,0 g	10:14	100,0	41,67

185	2,0 g	Pyrisma© M40-58 (Merck KGaA)	3,0 g	7,0 g	10:14	40,00	16,67
186	3,8 g	Pyrisma© M40-58 (Merck KGaA)	1,2 g	7,0 g	10:14	76,00	31,67
187	4,3 g	Pyrisma© M40-58 (Merck KGaA)	0,7 g	7,0 g	10:14	86,00	35,83
188	4,5 g	Pyrisma© M40-58 (Merck KGaA)	0,5 g	7,0 g	10:14	90,00	37,50
189	4,8 g	Pyrisma© M40-58 (Merck KGaA)	0,2 g	7,0 g	10:14	96,00	40,00
190	4,9 g	Pyrisma© M40-58 (Merck KGaA)	0,1 g	7,0 g	10:14	98,00	40,83
191	4,3 g	SynCrystal© Silver (Eckart GmbH)	0,7 g	7,0 g	10:14	86,00	35,83
192	4,5 g	SYMIC© B001 Silber(Eckart GmbH)	0,5 g	7,0 g	10:14	90,00	37,50
193	1,5 g	SYMIC© C001 Silber(Eckart GmbH)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
194	1,5 g	SYMIC© C604 Silber(Eckart GmbH)	2,0 g	7,0 g	10:20	42,86	14,29
195	1,5 g	SYMIC© OEM X-fine Silver (Eckart GmbH)	2,0 g	7,0 g	10:20	42,86	14,29
196	1,5 g	SYMIC© C393 Gold (Eckart GmbH)	2,0 g	7,0 g	10:20	42,86	14,29
197	4,3 g	SYMIC© C522 Erdfarbton Kupfer (Eckart GmbH)	0,7 g	7,0 g	10:14	86,00	35,83
198	4,3 g	SYMIC© C542 Erdfarbton Feuer-Rot (Eckart GmbH)	0,7 g	7,0 g	10:14	86,00	35,83
199	4,3 g	SYMIC© OEM Medium Space Gold (Eckart GmbH)	0,7 g	7,0 g	10:14	86,00	35,83
200	1,5 g	Magnapearl© 1000 (BASF AG)	2,0 g	7,0 g	10:20	42,86	14,29
201	1,5 g	Magnapearl© 2000 (BASF AG)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
202	3,8 g	Magnapearl© 3100 (BASF AG)	1,2 g	7,0 g	10:14	76,00	31,67
203	1,5 g	Lumina© Brass 9232D (BASF AG)	2,0 g	7,0 g	10:20	42,86	14,29
204	1,5 g	Lumina© Copper 9350D (BASF AG)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
205	3,8 g	Lumina© Exterior Gold 2303D (BASF AG)	1,2 g	7,0 g	10:14	76,00	31,67
206	4,3 g	Lumina© Russet 9450D (BASF	0,7 g	7,0 g	10:14	86,00	35,83
207	1,5 g	Lumina© Royal Copper (BASF	2,0 g	7,0 g	10:20	42,86	14,29

208	1,5 g	Lumina© Royal Magenta (BASF AG)	1,5 g	7,0 g	10:23,3	50,00	15,00
209	1,5 g	Lumina© Royal Blue (BASF AG)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
210	1,5 g	Exterior Polar White KC9119-SW (Fujian Kuncai Fine Chemicals Co., Ltd.)	2,0 g	7,0 g	10:20	42,86	14,29
211	1,5 g	Exterior Sterling White KC9103-SW (Fujian Kuncai Fine Chemicals Co., Ltd.)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
212	1,5 g	Exterior Fine Gold Satin KC9201-SW (Fujian Kuncai Fine Chemicals Co., Ltd.)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
213	1,5 g	Exterior Platinum Pearl KC9205-SW (Fujian Kuncai Fine Chemicals Co., Ltd.)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
214	1,5 g	Exterior Gold Pearl KC9300-SW (Fujian Kuncai Fine Chemicals Co., Ltd.)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
215	1,5 g	Exterior Royal Gold KC9303-SW (Fujian Kuncai Fine Chemicals Co., Ltd.)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
216	3,8 g	Exterior Royal Gold Satin KC9323-SW (Fujian Kuncai Fine Chemicals Co., Ltd.)	1,2 g	7,0 g	10:14	76,00	31,67
217	3,8 g	Exterior Bright Gold KC9307-SW (Fujian Kuncai Fine Chemicals Co., Ltd.)	1,2 g	7,0 g	10:14	76,00	31,67
218	3,8 g	Exterior Bronze KC9502-SW (Fujian Kuncai Fine Chemicals Co., Ltd.)	1,2 g	7,0 g	10:14	76,00	31,67
219	4,3 g	Exterior Wine Red KC9504-SW (Fujian Kuncai Fine Chemicals Co., Ltd.)	0,7 g	7,0 g	10:14	86,00	35,83
220	4,3 g	Exterior Ruby KC9508-SW (Fujian Kuncai Fine Chemicals Co., Ltd.)	0,7 g	7,0 g	10:14	86,00	35,83
221	1,5 g	ADAMAS© A-100D (CQV Co.; Ltd.)	2,0 g	7,0 g	10:20	42,86	14,29
222	1,5 g	ADAMAS© A-100D (CQV Co.; Ltd.)	1,5 g	7,0 g	10:23,3	50,00	15,00
223	1,5 g	ADAMAS© A-100D (CQV Co.; Ltd.)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
224	3,8 g	ADAMAS© A-100D (CQV Co. ;Ltd.)	1,2 g	7,0 g	10:14	76,00	31,67
225	4,3 g	ADAMAS© A-100D (CQV Co.; Ltd.)	0,7 g	7,0 g	10:14	86,00	35,83
226	4,5 g	ADAMAS© A-100D (CQV Co.; Ltd.)	0,5 g	7,0 g	10:14	90,00	37,50

227	3,8 g	ADAMAS© A-901K Splendor White (CQV Co.; Ltd.)	1,2 g	7,0 g	10:14	76,00	31,67
228	1,5 g	ADAMAS© A-901S Dazzling White (CQV Co.; Ltd.)	2,0 g	7,0 g	10:20	42,86	14,29
229	1,5 g	ADAMAS© A-901S Dazzling White (CQV Co.; Ltd.)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
230	4,5 g	ADAMAS© A-901S Dazzling White (CQV Co.; Ltd.)	0,5 g	7,0 g	10:14	90,00	37,50
231	1,5 g	ADAMAS© A-901K Splendor Gold (CQV Co.; Ltd.)	2,0 g	7,0 g	10:20	42,86	14,29
232	1,5 g	ADAMAS© A-901K Splendor Gold (CQV Co.; Ltd.)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
233	4,5 g	ADAMAS© A-901K Splendor Gold (CQV Co.; Ltd.)	0,5 g	7,0 g	10:14	90,00	37,50
234	1,5 g	ADAMAS© A-701S Dazzling Gold (CQV Co.; Ltd.)	2,0 g	7,0 g	10:20	42,86	14,29
235	1,5 g	ADAMAS© A-701S Dazzling Gold (CQV Co.; Ltd.)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
236	4,5 g	ADAMAS© A-701S Dazzling Gold (CQV Co.; Ltd.)	0,5 g	7,0 g	10:14	90,00	37,50
237	1,5 g	ADAMAS© A-741S Dazzling Red (CQV Co.; Ltd.)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
238	1,5 g	ADAMAS© A-781K Splendor Blue (CQV Co.; Ltd.)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
239	1,5 g	ADAMAS© A-781S Dazzling Blue (CQV Co.; Ltd.)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
240	1,5 g	ADAMAS© A-620S Dazzling Bronze (CQV Co.; Ltd.)	2,0 g	7,0 g	10:20	42,86	14,29
241	1,5 g	ADAMAS© A-620S Dazzling Bronze (CQV Co.; Ltd.)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
242	4,5 g	ADAMAS© A-620S Dazzling Bronze (CQV Co.; Ltd.)	0,5 g	7,0 g	10:14	90,00	37,50
243	1,5 g	ADAMAS© A-640K Splendor Copper (CQV Co.; Ltd.)	2,0 g	7,0 g	10:20	42,86	14,29
244	1,5 g	ADAMAS© A-640K Splendor Copper (CQV Co.; Ltd.)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
245	4,5 g	ADAMAS© A-640K Splendor Copper (CQV Co.; Ltd.)	0,5 g	7,0 g	10:14	90,00	37,50
246	1,5 g	ADAMAS© A-640S Dazzling Copper (CQV Co.; Ltd.)	2,0 g	7,0 g	10:20	42,86	14,29
247	1,5 g	ADAMAS© A-640S Dazzling Copper (CQV Co.; Ltd.)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
248	4,5 g	ADAMAS© A-640S Dazzling Copper (CQV Co.; Ltd.)	0,5 g	7,0 g	10:14	90,00	37,50
249	1,5 g	ADAMAS© A-660K Splendor Russet (CQV Co.; Ltd.)	2,0 g	7,0 g	10:20	42,86	14,29

250	1,5 g	ADAMAS© A-660K Splendor Russet (CQV Co.; Ltd.)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
251	4,5 g	ADAMAS© A-660K Splendor Russet (CQV Co.; Ltd.)	0,5 g	7,0 g	10:14	90,00	37,50
252	3,8 g	ADAMAS© A-660S Dazzling Russet (CQV Co.; Ltd.)	1,2 g	7,0 g	10:14	76,00	31,67
253	3,8 g	CHAOS© C-901M Rutile Ultra Silk (CQV Co.; Ltd.)	1,2 g	7,0 g	10:14	76,00	31,67
254	3,8 g	CHAOS© C-901D Rutile Fine White (CQV Co.; Ltd.)	1,2 g	7,0 g	10:14	76,00	31,67
255	3,8 g	CHAOS© C-900D Fine White (CQV Co.; Ltd.)	1,2 g	7,0 g	10:14	76,00	31,67
256	3,8 g	CHAOS© C-907K Skye White (CQV Co.; Ltd.)	1,2 g	7,0 g	10:14	76,00	31,67
257	3,8 g	CHAOS© C-901K Splendor White (CQV Co.; Ltd.)	1,2 g	7,0 g	10:14	76,00	31,67
258	3,8 g	CHAOS© C-901S Rutile Dazzling Standard (CQV Co.; Ltd.)	1,2 g	7,0 g	10:14	76,00	31,67
259	3,8 g	CHAOS© C-900S Dazzling Standard (CQV Co.; Ltd.)	1,2 g	7,0 g	10:14	76,00	31,67
260	1,5 g	CHAOS© C-902S Super White (CQV Co.; Ltd.)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
261	1,5 g	CHAOS© C-109S Super Pearl (CQV Co.; Ltd.)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
262	1,5 g	CHAOS© C-109B Shimmering White (CQV Co.; Ltd.)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
263	1,5 g	CHAOS© C-901E Glitter Pearl (CQV Co.; Ltd.)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
264	1,5 g	FERRIUS© F-620K Splendor Bronze (CQV Co.; Ltd.)	2,0 g	7,0 g	10:20	42,86	14,29
265	1,5 g	FERRIUS© F-630K Splendor Orange (CQV Co.; Ltd.)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
266	4,5 g	FERRIUS© F-640K Splendor Copper (CQV Co.; Ltd.)	0,5 g	7,0 g	10:14	90,00	37,50
267	1,5 g	FERRIUS© F-660K Splendor Russet (CQV Co.; Ltd.)	2,0 g	7,0 g	10:20	42,86	14,29
268	1,5 g	FERRIUS© F-620P Crystal Bronze (CQV Co.; Ltd.)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79
269	4,5 g	FERRIUS© F-630P Crystal Orange (CQV Co.; Ltd.)	0,5 g	7,0 g	10:14	90,00	37,50
270	1,5 g	FERRIUS© F-640P Crystal Copper (CQV Co.; Ltd.)	2,0 g	7,0 g	10:20	42,86	14,29
271	1,5 g	FERRIUS© F-660P Crystal Russet (CQV Co.; Ltd.)	1,0 g	7,0 g	10:28	60,00	15,79

272	3,8 g	Magchrom© N-5001C Natural Corona Gold (CQV Co.; Ltd.)	1,2 g	7,0 g	10:14	76,00	31,67
273	3,8 g	Magchrom© N-5001S Natural Dazzling Gold (CQV Co.; Ltd.)	1,2 g	7,0 g	10:14	76,00	31,67
274	3,8 g	Magchrom© S-7801C Corona Blue (CQV Co.; Ltd.)	1,2 g	7,0 g	10:14	76,00	31,67
275	3,8 g	REFLEX© RCN-1008S Snow White Pearl (CQV Co.; Ltd.)	1,2 g	7,0 g	10:14	76,00	31,67

Los pigmentos de brillo perlado usados en la tabla pueden obtenerse todos comercialmente y tienen la siguiente composición (en la columna “tamaños de partícula” están indicados en cada caso el valor d_{10} - d_{90} medido con Malvern):

Nombre comercial	**Fabricante**	**Sustrato**	**Revestimiento**	**Tamaño de partícula [μm]**
Xirallic© Crystal Silver	Merck KGaA	Al_2O_3	TiO_2	5 - 35
Iriodin© 103	Merck KGaA	mica natural	TiO_2	10 - 60
Iriodin© 305	Merck KGaA	mica natural	Fe_2O_3 y TiO_2	10 - 60
Iriodin© 4504 Lava Red	Merck KGaA	SiO_2	Fe_2O_3	5 - 50
Iriodin© 9219	Merck KGaA	mica natural	TiO_2	10 - 60
Iriodin© 9444	Merck KGaA	mica natural	Cr_2O_3	5 - 40
Iriodin© 9504	Merck KGaA	mica natural	Fe_2O_3	10 - 60
Xirallic© F60-50	Merck KGaA	Al_2O_3	Fe_2O_3	5 - 35
Xirallic© F60-51	Merck KGaA	Al_2O_3	Fe_2O_3	5 - 35
Pyrisma© M40-58	Merck KGaA	mica natural	Fe_2O_3 y TiO_2	5 - 40
SynCrystal© Silver	Eckart GmbH	mica sintética	TiO_2	10 - 50
SYMIC© B001 Silber	Eckart GmbH	mica sintética	TiO_2	5 -25
SYMIC© C001 Silber	Eckart GmbH	mica sintética	TiO_2	10 -40
SYMIC© C604 Silber	Eckart GmbH	mica sintética	TiO_2	10 -40
SYMIC© OEM X-fine Silver	Eckart GmbH	mica sintética	TiO_2	3 - 15
SYMIC© C393 Gold	Eckart GmbH	mica sintética	Fe_2O_3 y TiO_2	10 - 40
SYMIC© C522 Erdfarbton	Eckart GmbH	mica	Fe_2O_3	10 - 40

Kupfer:		sintética		
SYMIC© C542 Erdfarbton Feuer-Rot	Eckart GmbH	mica sintética	Fe_2O_3	10 - 40
SYMIC© OEM Medium Space Gold	Eckart GmbH	mica sintética	Fe_2O_3 y TiO_2	12 - 38
Magnapearl© 1000	BASF AG	mica natural	TiO_2	6 - 48
Magnapearl© 2000	BASF AG	mica natural	TiO_2	5 - 25
Magnapearl© 3100	BASF AG	mica natural	TiO_2	2 - 10
Lumina© Brass 9232D	BASF AG	mica natural	Fe_2O_3 y TiO_2	10 - 48
Lumina© Copper 9350D	BASF AG	mica natural	Fe_2O_3	8 - 48
Lumina© Exterior Gold 2303D	BASF AG	mica natural	TiO_2	8 - 48
Lumina© Russet 9450D	BASF AG	mica natural	Fe_2O_3	8 - 48
Lumina© Royal Copper	BASF AG	mica natural	TiO_2	10 - 34
Lumina© Royal Magenta	BASF AG	mica natural	TiO_2	10 - 34
Lumina© Royal Blue	BASF AG	mica natural	TiO_2	10 - 34
Exterior Polar White KC9119-SW	Fujian Kuncai Fine Chemicals Co.,Ltd.	mica natural	TiO_2	5 - 25
Exterior Sterling White KC9103-SW	Fujian Kuncai Fine Chemicals Co.,Ltd.	mica natural	TiO_2	10 - 45
Exterior Fine Gold Satin KC9201-SW	Fujian Kuncai Fine Chemicals Co.,Ltd.	mica natural	TiO_2	5 - 25
Exterior Platinum Pearl KC9205-SW	Fujian Kuncai Fine Chemicals Co.,Ltd.	mica natural	TiO_2	10 - 45
Exterior Royal Gold KC9303-SW	Fujian Kuncai Fine Chemicals Co.,Ltd.	mica natural	Fe_2O_3 y TiO_2	10 - 45
Exterior Royal Gold Satin KC9323-SW	Fujian Kuncai Fine Chemicals Co.,Ltd.	mica natural	Fe_2O_3 y TiO_2	5 - 25
Exterior Bright Gold KC9307-SW	Fujian Kuncai Fine Chemicals Co.,Ltd.	mica natural	Fe_2O_3 y TiO_2	10 - 60
Exterior Brown KC9502-SW	Fujian Kuncai Fine Chemicals Co.,Ltd.	mica natural	Fe_2O_3	8 - 45
Exterior Wine Red KC9504-SW	Fujian Kuncai Fine Chemicals Co.,Ltd.	mica natural	Fe_2O_3	8 - 45
Exterior Ruby KC9508-SW	Fujian Kuncai Fine chemicals Co.,Ltd.	mica natural	Fe_2O_3	8 - 45

ADAMAS© A-100D	CQV Co.,Ltd..	Al_2O_3	TiO_2	3 - 30
ADAMAS© A-901K Splendor White	CQV Co.,Ltd..	Al_2O_3	TiO_2	5 - 30
ADAMAS© A-901S Dazzling White	CQV Co.,Ltd..	Al_2O_3	TiO_2	9 - 45
ADAMAS© A-901K Splendor Gold	CQV Co.,Ltd.	Al_2O_3	TiO_2	5 - 30
ADAMAS© A-701S Dazzling Gold	CQV Co.,Ltd.	Al_2O_3	TiO_2	9 - 45
ADAMAS© A-741S Dazzling Red	CQV Co.,Ltd.	Al_2O_3	TiO_2	9 - 45
ADAMAS© A-781K Splendor Blue	CQV Co.,Ltd.	Al_2O_3	TiO_2	5 - 30
ADAMAS© A-781S Dazzlinq Blue	CQV Co.,Ltd.	Al_2O_3	TiO_2	9 - 45
ADAMAS© A-620S Dazzlinq Bronze	CQV Co.,Ltd.	Al_2O_3	Fe_2O_3	9 - 45
ADAMAS© A-640S Dazzling Copper	CQV Co.,Ltd.	Al_2O_3	Fe_2O_3	9 - 45
ADAMAS© A-660S Dazzling Russet	CQV Co.,Ltd.	Al_2O_3	Fe_2O_3	9 - 45
CHAOS© C-901M Rutile Ultra Silk	CQV Co.,Ltd.	mica sintética	TiO_2	3 - 17
CHAOS© C-901D Rutile Fine White	CQV Co.,Ltd.	mica sintética	TiO_2	5 - 25
CHAOS© C-900D Fine White	CQV Co.,Ltd.	mica sintética	TiO_2	5 - 25
CHAOS© C-907K Skye White	CQV Co.,Ltd.	mica sintética	TiO_2	5 - 35
CHAOS© C-901K Splendor White	CQV Co.,Ltd.	mica sintética	TiO_2	5 - 35
CHAOS© C-901S Rutile Dazzling Standard	CQV Co.,Ltd.	mica sintética	TiO_2	9 - 45
CHAOS© C-900S Dazzlinq Standard	CQV Co.,Ltd.	mica sintética	TiO_2	9 - 45
CHAOS© C-902S Super White	CQV Co.,Ltd.	mica sintética	TiO_2	9 - 45
CHAOS© C-109S Super Pearl	CQV Co.,Ltd.	mica sintética	TiO_2	9 - 41
CHAOS© C-109B Shimmering White	CQV Co.,Ltd.	mica sintética	TiO_2	13 - 60
CHAOS© C-901E Glitter Pearl	CQV Co.,Ltd.	mica sintética	TiO_2	17 - 100
FERRIUS© F-620K Splendor Bronze	CQV Co.,Ltd.	mica sintética	Fe_2O_3	5 - 35

FERRIUS© F-630K Splendor Orange	CQV Co.,Ltd.	mica sintética	Fe_2O_3	5 - 35
FERRIUS© F-640K Splendor Copper	CQV Co.,Ltd.	mica sintética	Fe_2O_3	5 - 35
FERRIUS© F-660K Splendor Russet	CQV Co.,Ltd.	mica sintética	Fe_2O_3	5 - 35
FERRIUS© F-620P Crystal Bronze	CQV Co.,Ltd.	mica sintética	Fe_2O_3	25 - 150
FERRIUS© F-630P Crystal Orange	CQV Co.,Ltd.	mica sintética	Fe_2O_3	25 - 150
FERRIUS© F-640P Crystal Copper	CQV Co.,Ltd.	mica sintética	Fe_2O_3	25 - 150
FERRIUS© F-660P Crystal Russet	CQV Co.,Ltd.	mica sintética	Fe_2O_3	25 - 150
Magchrom© N-5001C Natural Corona Gold	CQV Co.,Ltd.	mica natural	TiO_2	7 - 30
Magchrom© N-5001S Natural Dazzling Gold	CQV Co.,Ltd.	mica natural	TiO_2	9 - 45
Magchrom© S-7801C Corona Blue	CQV Co.,Ltd.	mica sintética	TiO_2	7 - 27

Las siguientes etapas 2-4 son independientes de la composición de la pasta de impresión.

2) Impresión de los azulejos

La pasta de impresión obtenida puede aplicarse a través de procedimientos de impresión habituales, procedimientos de barbotina, aplicación por pulverización o impresión por transferencia sobre azulejos. En todos los casos se seca el azulejo impreso en un armario de secado o en una campana extractora a temperaturas de 60 - 110 ºC, para separar por evaporación el disolvente contenido en el aceite de impresión. En los ejemplos de acuerdo con la invención se aplica la pasta de impresión por medio de rasqueta y placa de impresión sobre los azulejos.

3) Cochura de los azulejos impresos

El azulejo impreso y secado se somete a cochura ahora en un horno de cochura por medio de un perfil de temperatura de acuerdo con la figura 6.

180 min : calentamiento hasta 1100 ºC,
3 min : mantenimiento a 1100 ºC,
120 min : enfriamiento rápido hasta 600 ºC,
300 min : enfriamiento lento hasta temperatura ambiente.

La conducción de la temperatura como función del tiempo está representada en la figura 6.

Los azulejos esmaltados de los ejemplos 1 a 275 se caracterizan porque los efectos ópticos deseados son estables en la aplicación de alta temperatura > 1100 ºC y son accesibles de manera reproducible.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de pigmentos/fritas, caracterizada porque la proporción de pigmento de brillo perlado en la mezcla asciende a del 5-95 % en peso y la frita contiene al menos el 5 % en peso de Al_2O_3 con respecto a la frita, en la que la relación de espesor del pigmento de brillo perlado con respecto al tamaño de la partícula de frita asciende en promedio en al menos una dimensión a 0,01 - 2.

2. Mezcla de pigmentos/fritas según la reivindicación 1, caracterizada porque el pigmento de brillo perlado se basa en sustratos en forma de escamas.

3. Mezcla de pigmentos/fritas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque los sustratos en forma de escamas se seleccionan del grupo de escamas de mica sintética, escamas de mica natural, escamas de Al_2O_3, escamas de SiO_2, escamas de Fe_2O_3, escamas de B_4C, escamas de TiO_2, escamas de SiC, escamas de BN y escamas de grafito.

4. Mezcla de pigmentos/fritas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque las escamas están revestidas con una o varias capas de óxido/óxidos de metal, sulfuros de metal, óxidos de metales de tierras raras y/o metal(es) o las mezclas de los mismos.

5. Mezcla de pigmentos/fritas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque las escamas están revestidas en la superficie con una o varias capas seleccionadas del grupo TiO_2, Fe_2O_3, ZrO_2, SnO_2, TiO_2/Fe_2O_3, Fe_2TiO_5, $FeTiO_3$, FeOOH, Fe_3O_4, Cr_2O_3, TiO_x, siendo x = 1,50 - 1,95.

6. Mezcla de pigmentos/fritas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque las escamas presentan un espesor de partícula de 0,05 - 5,0 μm.

7. Mezcla de pigmentos/fritas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque las partículas de frita presentan tamaños de partícula de 1 - 500 μm.

8. Mezcla de pigmentos/fritas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque la frita contiene CaO, Na_2O, K_2O, BaO, Al_2O_3, SiO_2, B_2O_3.

9. Mezcla de pigmentos/fritas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque la frita contiene ≥ 5 % en peso de Al_2O_3 y ≥ 50 % en peso de SiO_2 con respecto a la frita, en la que la totalidad de todas las partes constituyentes de la frita asciende al 100 %.

10. Mezcla de pigmentos/fritas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque los pigmentos de brillo perlado se seleccionan del siguiente grupo de pigmentos:

escama de sustrato + TiO_2
escama de sustrato + Fe_2O_3
escama de sustrato + Fe_3O_4
escama de sustrato + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + $FeTiO_3$
escama de sustrato + Fe_2TiO_5
escama de sustrato + ZrO_2
escama de sustrato + ZnO
escama de sustrato + SnO_2
escama de sustrato + Cr_2O_3
escama de sustrato + Ce_2O_3
escama de sustrato + TiO_x (reducido), en el que x = 1,50 - 1,95
escama de sustrato + $TiO_2 + Fe_2O_3$
escama de sustrato + $TiO_2 + Fe_3O_4$
escama de sustrato + $Fe_2O_3 + TiO_2$
escama de sustrato + $TiO_2 + SiO_2 + TiO_2$
escama de sustrato + $TiO_2 + SnO_2 + TiO_2$
escama de sustrato + $TiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2$
escama de sustrato + $Fe_2O_3 + SiO_2 + TiO_2$
escama de sustrato + $TiO_2/Fe_2O_3 + SiO_2 + TiO_2$
escama de sustrato + $TiO_2/Fe_2O_3 + SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3$
escama de sustrato + $TiO_2/Fe_2O_3 + SiO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3$
escama de sustrato + $TiO_2 + SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3$
escama de sustrato + $TiO_2 + SiO_2$
escama de sustrato + $TiO_2 + Al_2O_3$
escama de sustrato + TiO_2 + MgO x $SiO_2 + TiO_2$
escama de sustrato + Fe_2O_3 + MgO x $SiO_2 + TiO_2$
escama de sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + MgO x $SiO_2 + TiO_2$
escama de sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + MgO x $SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3$

escama de sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + MgO x SiO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + TiO_2 + MgO x SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + SnO_2 + TiO_2 + SiO_2 + SnO_2 + TiO_2
escama de sustrato + SnO_2 + TiO_2 + SnO_2 + TiO_2
escama de sustrato + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3 + SiO_2 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3
escama de sustrato + Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2
escama de sustrato + Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3
escama de sustrato + TiO_2 + SnO_2 + TiO_2
escama de sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2
escama de sustrato + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3.
escama de sustrato + Fe_2TiO_5 + SnO_2 + Fe_2TiO_5
escama de sustrato + Fe_2TiO_5 + SiO_2 + Fe_2TiO_5.

11. Mezcla de pigmentos/fritas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque los pigmentos de brillo perlado sobre la escama de sustrato presentan una primera capa de baja refracción (= CBR) de Al_2O_3, SiO_2, silicato de zirconio $ZrSiO_4$, mullita $3Al_2O_3$ x $2SiO_2$ o bien $2Al_2O_3$ x SiO_2 (mullita sinterizada o bien fundida) o silicato alcalinotérreo ($MSiO_3$; con M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} o $M_2Si_3O_8$; con M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) y se seleccionan del siguiente grupo de pigmentos:

escama de sustrato + CBR + TiO_2
escama de sustrato + CBR + Fe_2O_3
escama de sustrato + CBR + Fe_3O_4
escama de sustrato + CBR + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + CBR + $FeTiO_3$
escama de sustrato + CBR + Fe_2TiO_5
escama de sustrato + CBR + ZrO_2
escama de sustrato + CBR + ZnO
escama de sustrato + CBR + SnO_2
escama de sustrato + CBR + Cr_2O_3
escama de sustrato + CBR + Ce_2O_3
escama de sustrato + CBR + TiO_x (reducido), en el que x = 1,50 - 1,95
escama de sustrato + CBR + TiO_2 + Fe_2O_3
escama de sustrato + CBR + TiO_2 + Fe_3O_4
escama de sustrato + CBR + Fe_2O_3 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + TiO_2 + SiO_2 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + TiO_2 + SnO_2 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + TiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + Fe_2O_3 + SiO_2 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + TiO_2/Fe_2O_3 + SiO_2 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + TiO_2/Fe_2O_3 + SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + CBR + TiO_2/Fe_2O_3 + SiO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + CBR + TiO_2 + SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + CBR + TiO_2 + SiO_2
escama de sustrato + CBR + TiO_2 + Al_2O_3
escama de sustrato + CBR + TiO_2 + MgO x SiO_2 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + Fe_2O_3 + MgO x SiO_2 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + TiO_2/Fe_2O_3 + MgO x SiO_2 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + TiO_2/Fe_2O_3 + MgO x SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + CBR + TiO_2/Fe_2O_3 + MgO x SiO_2 + TiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + CBR + TiO_2 + MgO x SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + CBR + SnO_2 + TiO_2 + SiO_2 + SnO_2 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + SnO_2 + TiO_2 + SnO_2 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3 + SiO_2 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3
escama de sustrato + CBR + Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + Fe_2O_3 + SnO_2 + Fe_2O_3
escama de sustrato + CBR + TiO_2 + SnO_2 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2
escama de sustrato + CBR + TiO_2/Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2/Fe_2O_3
escama de sustrato + CBR + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3 + SnO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3
escama de sustrato + CBR + Fe_2TiO_5 + SnO_2 + Fe_2TiO_5
escama de sustrato + CBR + Fe_2TiO_5 + SiO_2 + Fe_2TiO_5.

12. Uso de la mezcla de pigmentos/fritas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11 en ladrillos no cocidos o cocidos, artículos de arcilla y de cerámica no cocidos o cocidos, esmaltes cerámicos.

13. Uso de la mezcla de pigmentos/fritas según la reivindicación 12 para azulejos decorativos.

14. Uso de la mezcla de pigmentos/fritas según la reivindicación 12 para esmaltes de porcelana.

15. Formulaciones que contienen la mezcla de pigmentos/fritas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11.

Figura 1:

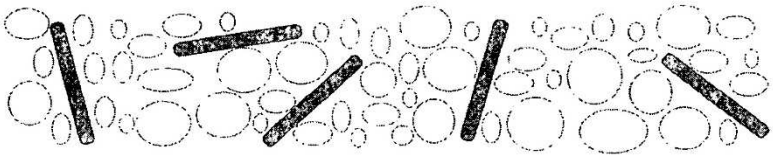

Figura 2:

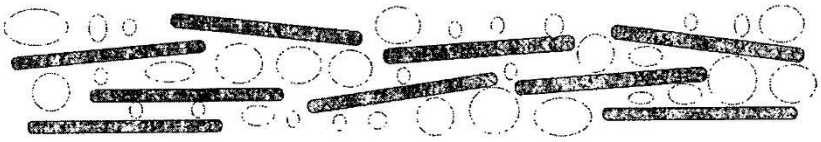

Figura 3:

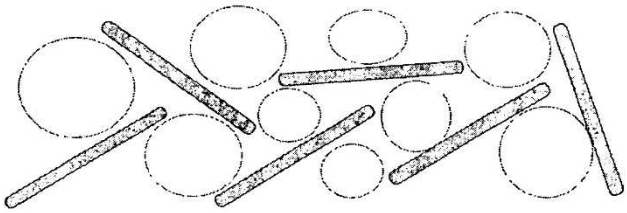

Figura 4:

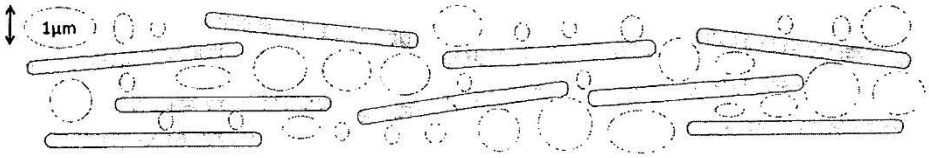

Figura 5:

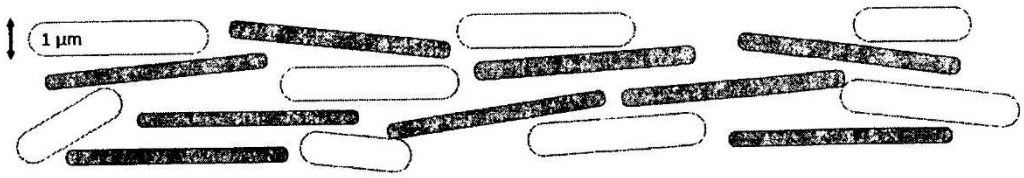
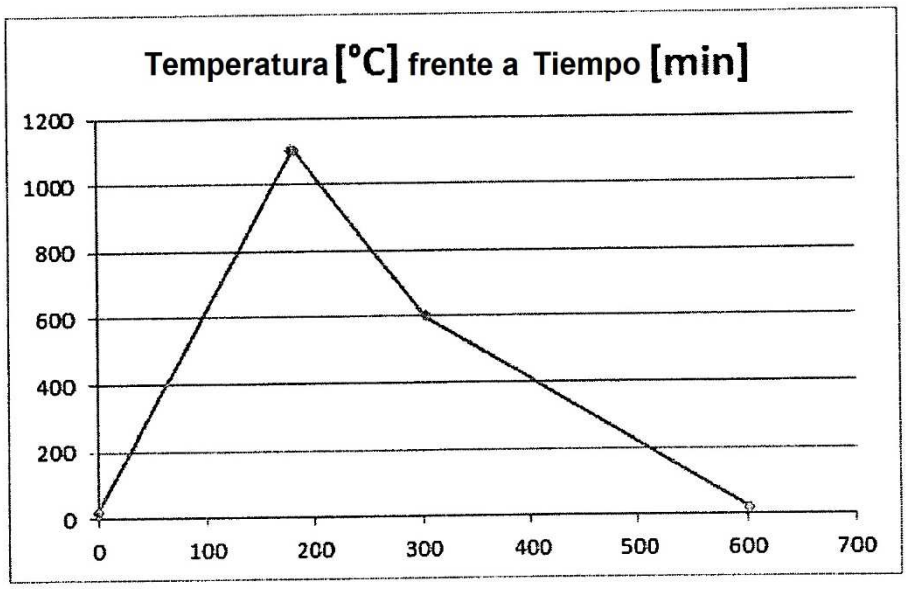
Figura 6: