

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 935**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/00** (2006.01)

**C09D 5/36** (2006.01)

**A61K 8/29** (2006.01)

**A61Q 1/02** (2006.01)

**A61K 8/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2006 PCT/US2006/012187**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.10.2006 WO06110359**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2006 E 06758255 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 1874873**

54 Título: **Efecto de brillo de distribución de tamaño de partícula única**

30 Prioridad:

**29.03.2006 US 277897**

**01.04.2005 US 667276 P**

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

**19.06.2020**

73 Titular/es:

**BASF CORPORATION (100.0%)**

**100 Campus Drive**

**Florham Park, NJ 07932, US**

72 Inventor/es:

**BAGALA, FRANK, SR.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 767 935 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**

Efecto de brillo de distribución de tamaño de partícula única

**Campo**

5 La invención se refiere a mejoras en las propiedades ópticas de pigmentos de efecto sintético alternando la distribución de tamaño de los sustratos de los pigmentos de efecto.

**Antecedentes**

10 Puede lograrse conferir un lustre perlescente, lustre metálico y/o efectos de múltiples colores que se aproximan a los iridiscuentes usando un pigmento nacarado o perlescente que comprende una laminilla recubierta con óxido de metal. Estos pigmentos se describieron por primera vez en las patentes estadounidenses n.ºs 3.087.828 y 3.087.829, y puede encontrarse una descripción de sus propiedades en el Pigment Handbook, vol. I, segunda edición, págs. 829-858, John Wiley & Sons, N.Y. 1988.

El recubrimiento con óxido está en forma de una película fina depositada sobre las superficies de la laminilla. El óxido en su uso más extendido en la actualidad es dióxido de titanio. El siguiente más prevalente es óxido de hierro mientras que otros óxidos utilizables incluyen óxidos de estaño, cromo y zirconio así como mezclas o combinaciones de óxidos.

15 El recubrimiento del óxido de metal sobre la laminilla debe ser liso y uniforme con el fin de lograr el aspecto perlescente óptimo. Si se forma una superficie irregular, se produce dispersión de luz, y la laminilla recubierta ya no funcionará como pigmento perlescente. El recubrimiento de óxido de metal debe también adherirse fuertemente a la laminilla o de lo contrario el recubrimiento se separará durante el procesamiento, dando como resultado una considerable rotura y pérdida de lustre.

20 Durante la preparación de estos recubrimientos sobre las laminillas, pueden formarse partículas que no están unidas a la laminilla. Estas partículas pequeñas provocan dispersión de luz y confieren opacidad al pigmento. Si están presentes demasiadas partículas pequeñas, el aspecto perlescente puede reducirse o perderse. La adición de estos recubrimientos de óxido de metal a una laminilla de modo que el lustre, el color y la homogeneidad del color se mantengan puede ser un proceso difícil, y hasta la fecha, el único sustrato laminado que ha logrado algún uso significativo en el comercio es la mica.

25 Se han propuesto una amplia variedad de otros materiales laminados para su uso como sustrato para formar estos pigmentos perlescentes. Estos incluyen materiales inorgánicos no solubles tales como vidrio, esmalte, caolín, porcelana u otras sustancias silíceas, objetos de metal y superficies de materiales de polímero orgánico tales como policarbonato. Véanse, por ejemplo, las patentes estadounidenses n.ºs 3.123.485; 3.219.734; 3.616.100; 3.444.987; 4.552.593; y 4.735.869. Aunque se ha mencionado el vidrio como una posibilidad en muchas ocasiones, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 3.331.699, los productos perlescentes comerciales hechos usando vidrio han sido principalmente para aplicaciones cosméticas en las que se han recubierto sustratos de laminillas de vidrio relativamente grandes.

30 La patente estadounidense n.º 3.331.699 anteriormente mencionada da a conocer que pueden recubrirse escamas de vidrio con una capa translúcida de partículas de un óxido de metal que tiene un alto índice de refracción, tal como dióxido de titanio, siempre que en primer lugar se deposite sobre las escamas de vidrio una sustancia de nucleación que es insoluble en la disolución ácida a partir de la cual se deposita la capa translúcida de óxido de metal. Las escamas de vidrio tal como se dan a conocer en la misma tienen del orden de 1,0 a 5,0 micrómetros de grosor, y varían en el tamaño de la dimensión principal desde aproximadamente 10 micrómetros hasta aproximadamente 400 micrómetros, con al menos el 50 por ciento por debajo de 75 micrómetros y aproximadamente el 85 por ciento por debajo de 150 micrómetros. Un ejemplo de esta patente expone la siguiente distribución de tamaño de escamas de vidrio.

Tamiz	Tamaño en micrómetros	Porcentaje en peso
de 40 a 100 de malla	149-420 micrómetros	12,9
de 100 a 200 de malla	74-149 micrómetros	32,5
de 200 a 325 de malla	44-74 micrómetros	22,0
de 325 a 400 de malla	37-44 micrómetros	9,6
hasta 400 de malla	menos de 37 micrómetros	23,0

45 La patente estadounidense n.º 5.436.077 enseña un sustrato de escamas de vidrio que tiene una capa de cobertura de metal sobre la que se forma una capa de cobertura protectora densa de un óxido de metal tal como un dióxido de titanio. En esta patente, la naturaleza del vidrio no es importante ya que el recubrimiento metálico proporciona el aspecto deseado y el sobrerrecubrimiento del óxido de metal está presente para proteger la capa metálica de entornos corrosivos. Se dan a conocer ejemplos de una escama de vidrio que tiene un diámetro promedio de 15 micrómetros que está chapada con plata y luego recubierta con una capa de SiO<sub>2</sub>.

En la patente estadounidense 6.045.914 de titularidad compartida, se da a conocer un método para preparar recubrimientos lisos, uniformes de óxidos de metal sobre escamas de vidrio que se adhieren a las escamas de vidrio para producir pigmentos perlescentes de alta calidad. Según el método dado a conocer en la misma, se forma un pigmento perlescente estableciendo una capa de película hidratada de óxidos de titanio y/o hierro sobre escamas de vidrio y después de eso calcinando las escamas recubiertas siempre que las escamas de vidrio empleadas sean escamas de vidrio C y cuando la capa hidratada es titanio, el procedimiento es un procedimiento de rutilización. Se da a conocer que las escamas de vidrio tienen un tamaño y una forma que imita las laminillas de mica usadas en pigmentos perlescentes de mica recubierta con  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y por tanto tienen un tamaño de partícula promedio en el intervalo de aproximadamente 1 a 250 micrómetros y un grosor de aproximadamente 0,1-10 micrómetros. Pueden utilizarse más escamas cúbicas que tienen un grosor y tamaño de partícula similares de aproximadamente 10-100 micrómetros, sin embargo, el efecto perlescente disminuye significativamente debido a la baja razón de aspecto. En todos los ejemplos, sin embargo, se prepararon pigmentos a partir de escamas de vidrio que tenían un diámetro promedio de 100 micrómetros o más.

El documento JP 2002 155243 (A) da a conocer un método para formar una película brillante que comprende llevar a cabo sucesivamente las siguientes etapas (1) a (3). (1) Una etapa de formar una película de base brillante sobre un sustrato, (2) una etapa de formar al menos una capa de una película transparente que contiene un pigmento brillante que contiene un pigmento de escamas de vidrio recubiertas con óxido de metal que tiene un D50 de 20-40  $\mu\text{m}$  y un D90 de 60  $\mu\text{m}$  o menos y (3) una etapa de formar una película superior transparente.

El documento JP 2002 155240 A da a conocer una composición recubierta reluciente que comprende una escama de vidrio recubierta con dióxido de titanio que tiene un D50 de 20-40  $\mu\text{m}$  y D90 de 60  $\mu\text{m}$  o menos y un vehículo, estando compuesto dicho vehículo por una resina que forma una película de recubrimiento y, si es necesario, un agente de reticulación.

El documento JP 2002 155241 A da a conocer una escama de vidrio recubierta con dióxido de titanio que tiene un D50 de 20 a 40  $\mu\text{m}$  y un D90 de 60  $\mu\text{m}$  menos, un pigmento escamoso compuesto por un polímero de cristal líquido colestérico y un vehículo, estando compuesto dicho vehículo por una resina que forma una película de recubrimiento y, si es necesario, un agente de reticulación.

El documento JP 2002 155242 A da a conocer una composición recubierta reluciente que comprende escamas de vidrio recubiertas con dióxido de titanio que tienen un D50 de 20 a 40  $\mu\text{m}$  y D90 de 60  $\mu\text{m}$  o menos, escamas de aluminio recubiertas con dióxido de titanio y un vehículo, estando compuesto dicho vehículo por una resina que forma una película de recubrimiento y, si es necesario, un agente de reticulación.

Sun Chemical: Los pigmentos de efecto Sun Shine dan a conocer un pigmento de efecto basado en fluorflogopita recubierta con  $\text{TiO}_2$  (mica sintética, una versión sintética de fluorosilicato de magnesio y aluminio).

La fabricación de laminillas sintéticas tales como escamas de vidrio da como resultado a menudo una distribución de tamaño de las laminillas que puede caracterizarse por curvas gaussianas. Un medio particularmente útil de caracterización de la distribución de tamaño de una masa de laminillas sintéticas producidas y usadas como sustratos para pigmentos de efecto es especificando el tamaño de laminilla del 10% en vol., 50% en vol. y 90% en vol. más bajo de las laminillas a lo largo de la curva gaussiana. Esta clasificación puede caracterizarse como los valores de D10, D50 y D90 de la distribución de tamaño de las laminillas. Por tanto, un sustrato que tiene un D10 de un tamaño determinado significa que el 10% en vol. de las partículas de sustrato de escama tiene un tamaño hasta ese valor. Por ejemplo, el presente cesionario tiene numerosos pigmentos de efecto a base de mica en el mercado, en particular usados para aplicaciones de pintura de automóviles y cosméticos. Entre estos está el pigmento a base de mica *LUMINA*®, que tiene un D10 de 10 micrómetros, un D50 de 22 micrómetros y un D90 de 45 micrómetros. Por tanto, la distribución de tamaño del pigmento a base de mica *LUMINA*® puede describirse tal como sigue: el 10% en volumen de las laminillas de mica tienen un tamaño de hasta e incluyendo 10 micrómetros, el 50% en volumen de las laminillas tienen un tamaño de hasta e incluyendo 22 micrómetros, y el 90% en volumen de las laminillas tienen un tamaño de hasta e incluyendo 45 micrómetros.

Sin embargo, los pigmentos de efecto a base de escamas de vidrio, tal como se estableció anteriormente, tienen un tamaño sustancialmente mayor. Esto se refleja en la distribución de tamaño. Por tanto, el presente cesionario y Nippon Sheet Glass comercializan pigmentos a base de escamas de vidrio con los nombres comerciales pigmentos a base de *REFLECKS*™ y *FIREMIST*®, que tienen un D10 de 17 micrómetros y D50 de 45 micrómetros para el primero y un D10 de 50 micrómetros y D50 de 100 micrómetros para el último. Estos pigmentos tienen un tamaño grande particular y no pueden usarse eficazmente para pinturas de automóviles ya que los propios pigmentos sobresalen a menudo de la película de pintura fina aplicada afectando adversamente a las propiedades ópticas de la película. Además, los pigmentos grandes no pueden pasar fácilmente a través del aparato de pulverización usado a menudo para aplicar la pintura. Otros pigmentos a base de vidrio tales como un pigmento comercializado por Merck con el nombre comercial *RONASTAR*® son también de un tamaño grande, teniendo D10 por encima de 30 y D50 por encima de 65.

En un intento de fabricar un pigmento de efecto a partir de escama de vidrio que encuentre aceptación en pinturas de automóviles, Nippon Sheet Glass ha desarrollado un sustrato de escamas de vidrio que tiene una distribución de tamaño significativamente menor que la formada anteriormente. Este producto tiene un D10 de 8 micrómetros, un D50

de 20 micrómetros y un D90 de 37 micrómetros. Sin embargo, la aplicación de recubrimientos de TiO<sub>2</sub> para producir un pigmento de efecto para pinturas de automóviles no ha demostrado ser satisfactoria ya que las propiedades ópticas de las películas de pintura formadas a partir de los pigmentos han carecido de lustre, profundidad y brillo.

**Sumario**

- 5 Según la presente invención, se proporciona un pigmento de efecto que comprende un sustrato de laminillas sintéticas que tienen recubierto sobre las mismas un recubrimiento de óxido de metal translúcido a partir de un sustrato de laminillas que tienen una distribución de tamaño particular caracterizada como que tiene un D10 de al menos 9,5 micrómetros, un D50 de entre aproximadamente 20 micrómetros y menos de 40 micrómetros y un D90 de más de 35 micrómetros a menos de 85 micrómetros en el que dicho sustrato de laminillas sintéticas comprende escamas de vidrio.
- 10 Se ha encontrado que los pigmentos de efecto producidos a partir de una laminilla sintética recubierta en los que dicho sustrato de laminillas sintéticas comprende un sustrato de escamas de vidrio que tienen la distribución de tamaño deseada son útiles en todo tipo de composiciones, incluyendo plásticos, cosméticos y, en particular, pinturas de automóviles, sin los problemas de la técnica anterior de taponar el equipo de pintura de pulverización y sin la protrusión adversa de laminillas grandes de la película de pintura que ha sido problemática en pigmentos de efecto de la técnica anterior formados a partir de laminillas sintéticas. Por otro lado, la cantidad de partículas pequeñas se minimiza para reducir el efecto de dispersión de luz de las partículas de tamaño más pequeño.

Sorprendentemente, se ha encontrado que aumentando el D10 desde 8 micrómetros hasta al menos 9,5 micrómetros, se logra una mejora significativa en el brillo de una película formada a partir del pigmento. El brillo mejorado se encuentra en un nivel superior de brillo y reflectividad de la película que es visiblemente perceptible.

20 **Descripción detallada**

Según la presente invención, se forma un pigmento perlescente estableciendo una capa de película hidratada de un óxido de metal sobre un sustrato de laminillas sintéticas en el que dicho sustrato de laminillas sintéticas comprende escamas de vidrio y después de eso calcinando las laminillas recubiertas. La invención se refiere particularmente a la formación de un pigmento perlescente a partir de sustratos de laminillas sintéticas en el que dicho sustrato de laminillas sintéticas comprende escamas de vidrio, que tienen una distribución de tamaño particular para permitir que el pigmento formado se use en una amplia variedad de productos tales como coloración de plásticos, cosméticos y, en particular, para su uso en pinturas de automóviles.

Los sustratos de laminillas sintéticas en los que dicho sustrato de laminillas sintéticas comprende escamas de vidrio, usados para los fines de esta invención, son partículas de vidrio, que tienen dos dimensiones (longitud y anchura) de similar magnitud y de manera característica mucho mayor que la tercera dimensión. Las laminillas de esta invención que comprenden escamas de vidrio, que son útiles como sustratos para la aplicación del recubrimiento de óxido de metal, tendrán una distribución de tamaño caracterizada sustancialmente por una distribución gaussiana en la que las fracciones de tamaño en volumen se distribuyen tal como sigue: D10 es de al menos 9,5 micrómetros, D50 desde entre aproximadamente 20 y menos de 40 micrómetros, y un D90 de desde más de 35 hasta menos de 85 micrómetros. Lo que significa la distribución de tamaño es que al menos 10% en vol. de las laminillas tendrán un tamaño de hasta e incluyendo al menos 9,5 micrómetros, al menos el 50% en vol. de las laminillas de vidrio tendrán un tamaño de hasta e incluyendo de 20 a menos de 40 micrómetros, y al menos el 90% en vol. de las laminillas de vidrio tendrán un tamaño de hasta e incluyendo 35 a menos de 85 micrómetros. Se ha encontrado que desplazando el D10 desde 8 hasta al menos 9,5 micrómetros, los pigmentos resultantes tienen menos finos que dispersan la luz y tienen un impacto negativo sobre el brillo de las películas formadas con el pigmento. En general, la distribución de tamaño seguirá una distribución gaussiana oscilando normalmente el tamaño de las partículas entre aproximadamente 1 y aproximadamente 150 micrómetros en la dimensión más grande. Normalmente, los grosores de las laminillas sintéticas que comprenden escamas de vidrio oscilarán entre aproximadamente 0,1 y por debajo de 5 micrómetros. El tamaño y la distribución de tamaño deseados pueden obtenerse mediante una clasificación adecuada de las escamas, tal como clasificando a través de tamices seleccionados y similares.

La naturaleza del vidrio no es crítica. Para muchos fines, se desean escamas de vidrio transparentes, incoloras, pero también es deseable usar vidrios especiales que pueden incluir vidrio en el que se ha conferido color mediante la inclusión de productos químicos seleccionados en la masa fundida.

Las escamas de vidrio son deseables en la industria porque son muy resilientes y pueden ser ópticamente atractivas también. El vidrio se compone principalmente de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y puede incluir también ZnO, CaO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O y K<sub>2</sub>O así como FeO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las escamas de vidrio se preparan estirando un vidrio fundido para dar láminas finas, perlas o tubos de vidrio seguido por la trituración del vidrio para dar escamas. Pueden producirse esferas huecas grandes seguido por solidificación y trituración así como una variedad de otros métodos de producción de escamas. El vidrio puede clasificarse como vidrio A, vidrio C o vidrio E. El vidrio A es un vidrio de bicarbonato de sodio-cal y se usa comúnmente para fabricar ventanas. Contiene más sodio que potasio y también contiene óxido de calcio. El vidrio C, también conocido como vidrio químico, es una forma de vidrio que es resistente a la corrosión por ácido y humedad. A menudo contiene óxido de zinc así como otros óxidos, lo que hace que las escamas sean más resistentes a la destrucción química. El vidrio E o vidrio eléctrico está diseñado, tal como implica el nombre, para aplicaciones electrónicas y aunque

es muy estable a altas temperaturas, puede ser susceptible de ataque químico. La tabla 1 siguiente muestra la composición de varias muestras comerciales de vidrios A, C y E en porcentaje en peso. Se reconoce que el vidrio C así como el vidrio A y E tienen amplias ventanas con respecto a su composición química y de hecho las composiciones del vidrio A y E pueden ser muy similares al vidrio C.

5 TABLA 1

Tipo	Vidrio A	Vidrio C	Vidrio C	Vidrio E	Vidrio E
SiO <sub>2</sub>	72,5	65-70	65%	52-56	52,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4	2-6	4%	12-16	14,5
CaO	9,8	4-9	14%	20-25	22,5
MgO	3,3	0-5	3%	0-5	1,2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0	2-7	5,5%	5-10	8,6
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	5,8	9-13	8,5%	<0,8	<0,5
ZnO	--	1-6	0	--	--
FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	--	0	--	0,2

10 En la práctica de la presente invención, se prefiere el vidrio de tipo C o químico. Aunque pueden prepararse recubrimientos de óxido de metal de un vidrio A o E, los pigmentos resultantes no tienen la calidad de los productos como vidrio C y tienen por tanto un valor comercial limitado. Cuando se preparan productos recubiertos con TiO<sub>2</sub>, son posibles modificaciones de cristal de rutilo o anatasa. Se obtienen los pigmentos perlescentes más estables y de calidad más alta cuando el TiO<sub>2</sub> está en forma de rutilo. También el vidrio usado puede influir en la forma cristalina del recubrimiento de dióxido de titanio. Por ejemplo, cuando se usa vidrio E común, la fase cristalina resultante es principalmente anatasa. Con el fin de obtener rutilo, debe usarse un aditivo que puede dirigir el TiO<sub>2</sub> a la modificación de rutilo.

15 Se dan a conocer directores de rutilo útiles tal como estaño en las patentes estadounidenses 4.038.099 y 5.433.779 de titularidad compartida. Si la presente laminilla sintética que comprende escamas de vidrio va a recubrirse con dióxido de titanio y se desea dióxido de titanio de rutilo, el director de rutilo está ubicado adyacente al dióxido de titanio. Otras capas pueden estar presentes entre los vidrios y el director de rutilo/dióxido de titanio de rutilo.

20 El material que forma la capa externa fina sobre las escamas de vidrio y les confiere el color de interferencia y el carácter nacarado deseados es un compuesto de óxido de metal translúcido seleccionado de alto índice de refracción. Los compuestos translúcidos de esta capa pueden ser incoloros o coloreados y de ese modo contribuir al color tanto por medio de absorción de luz del compuesto inherentemente coloreado, como por colores de interferencia de la capa transparente fina que tiene un alto índice de refracción. Los óxidos de metal translúcidos preferidos aplicables a esta invención son dióxido de titanio y óxido de hierro. Sin embargo, otros óxidos de metal representativos que funcionan de una manera similar cuando se usan solos incluyen los óxidos de zirconio, cromo, níquel, cobalto, estaño y formas hidratadas de los mismos.

25 El recubrimiento de las escamas de vidrio con óxido de metal sigue generalmente procedimientos conocidos en la técnica para la formación de mica recubierta con óxido de metal.

30 En general, el procedimiento implica dispersar el material particulado de escamas de vidrio y combinar esa dispersión con un precursor que forma un óxido de titanio hidratado u otro recubrimiento de película de óxido de metal sobre las escamas. Por ejemplo, óxido de hierro y zirconio son recubrimientos útiles solos o además de los recubrimientos de óxido de titanio.

En el proceso de recubrimiento, las escamas de vidrio se dispersan en agua, que está preferiblemente destilada. La concentración de la escama de vidrio en el agua puede variar desde aproximadamente el 5% hasta el 30% aunque la concentración generalmente preferida varía entre aproximadamente el 10% y el 20%.

35 Después de que el vidrio se disperse en el agua y se coloque en un recipiente apropiado, se introducen los materiales fuente apropiados de titanio u otro metal. El pH de la dispersión resultante se mantiene a un nivel apropiado durante la adición del titanio u otro metal mediante el uso de una base adecuada tal como hidróxido de sodio para provocar la precipitación del dióxido de titanio hidratado u óxido de metal hidratado sobre las escamas de vidrio. Puede usarse un ácido acuoso tal como ácido clorhídrico para ajustar el pH. La laminillas recubiertas, si se desea, pueden lavarse y secarse antes de calcinarse hasta el pigmento perlescente final.

40 La fuente de titanio es preferiblemente tetracloruro de titanio aunque, de manera similar, pueden emplearse otras fuentes conocidas en la técnica. La fuente del hierro es preferiblemente cloruro férrico aunque puede emplearse cualquier otra fuente de hierro conocida en la técnica anterior. Si se desea, pueden depositarse capas de titanio y hierro secuencialmente. Los procedimientos se conocen bien en la técnica. Por ejemplo, refiriéndose de nuevo a la patente estadounidense n.º 3.331.699 mencionada anteriormente, se ha encontrado ahora que pueden recubrirse escamas de

vidrio con una capa translúcida de partículas de un óxido de metal que tiene un alto índice de refracción, tal como dióxido de zirconio, óxido de cromo y similares, especialmente dióxido de titanio o dióxido de titanio hidratado y óxido de hierro, siempre que se deposite en primer lugar sobre las escamas de vidrio una superficie de nucleación que comprende un compuesto de óxido de metal muy finamente dividido que es insoluble en la disolución ácida a partir de la cual va a depositarse dicha capa translúcida de óxido de metal. Los productos resultantes son pigmentos en escamas nacarados que presentan un alto grado de brillo lustroso así como colores brillantes que pueden variar con el grosor de la capa translúcida del óxido de metal.

Según el método de la patente estadounidense 3.331.699, los pigmentos en escamas nacarados comprenden tres componentes: 1) un sustrato de escamas de vidrio, 2) un depósito de compuesto de óxido de metal insoluble en ácido sobre las escamas de vidrio que forma una superficie de nucleación sobre las mismas que es receptiva a la deposición de una capa de partículas de óxido de metal translúcidas y 3) una capa translúcida de óxido de metal, fina de tamaño de partícula pequeño seleccionada depositada sobre la superficie de óxido de metal insoluble en ácido.

En cualquier caso, las escamas de vidrio tratadas se suspenden entonces en agua a la que se añade una disolución fuertemente ácida de una sal de titanio tal como sulfato de titanilo. La mezcla se calienta, provocando que la sal de titanio se hidrolice a dióxido de titanio hidratado que se deposita inmediata y selectivamente sobre las escamas de vidrio tratadas. La cantidad de dióxido de titanio hidratado que se deposita sobre las escamas puede acumularse en proporción a la cantidad de licor de sal de titanio que se añade a la suspensión de hidrolización, así como en proporción al tiempo de calentamiento. A medida que avanza el proceso, es posible seguir el grosor creciente de la capa translúcida externa de dióxido de titanio hidratado observando el cambio en los colores de interferencia desde un aspecto plateado inicial a dorado, y progresivamente a rojo, violeta, azul y verde. Mediante la selección apropiada de la cantidad de sal de titanio usada, puede lograrse fácilmente cualquier color de interferencia deseado.

Los principios ópticos que explican los colores de interferencia se conocen bien y se comentan en muchos libros de texto de óptica física tales como "Physical Optics" de Robert W. Wood, tercera edición, Nueva York, 1936, página 198. Dicho brevemente, la interferencia es un fenómeno óptico asociado con la reflectancia de la luz a partir de las superficies de películas finas, en el que hay una reducción de la intensidad de una determinada longitud de onda de la luz incidente (interferencia destructiva) y un refuerzo de otras longitudes de onda (interferencia constructiva). El grado en que longitudes de onda particulares se ven afectadas depende del grosor de la película y su índice de refracción. Cuando el grosor es tal que un rayo reflejado desde una superficie de una película está fuera de fase con un rayo que ha pasado a través de la película y se ha reflejado desde la otra superficie, hay interferencia destructiva.

Puesto que hay una inversión de fase cuando se refleja luz desde la superficie de un medio de índice de refracción superior, la condición de interferencia destructiva máxima (reflectancia mínima) se satisface cuando la trayectoria óptica eficaz (dos veces el grosor multiplicado por el índice de refracción) en una película de alto índice de refracción es una longitud de onda o un múltiplo simple de la misma. Considerando el índice de refracción,  $N$ , de la película, el grosor ( $t$ ) de la misma para la interferencia destructiva con cualquier longitud de onda  $A$  viene dado por la fórmula:

$$t = n\lambda / 2N$$

en donde  $n$  es un número entero pequeño habitualmente no mayor de 5.

Por la misma línea de razonamiento, si los dos rayos emergen en fase, hay un refuerzo o un máximo de reflectancia. Esta condición se satisface, de nuevo, suponiendo una inversión de fase, cuando la trayectoria óptica eficaz es la mitad de una longitud de onda o un múltiplo impar de la misma, siendo la fórmula para el grosor a la reflectancia máxima:

$$t = (n+1/2) \lambda / 2N$$

en donde  $n$  es 0 o un número entero pequeño habitualmente no mayor de aproximadamente 5.

Cuando  $n$  es mayor de 1, es común hablar de la interferencia como un orden superior, segundo orden, tercer orden, y similares.

A partir de lo anterior, puede observarse que las composiciones de pigmentos nacarados de la invención se preparan suspendiendo escamas de vidrio en un medio acuoso con una suspensión coloidal de un compuesto de óxido de metal adecuado, tras lo cual dicho compuesto de óxido de metal se deposita sobre las escamas de vidrio como una superficie de nucleación y se vuelve insoluble en la disolución ácida a partir de la cual se depositará la capa translúcida de óxido de metal. El óxido de metal sobre las escamas de vidrio se insolubiliza calentando y/o agitando el medio acuoso que contiene las escamas de vidrio. Las escamas de vidrio tratadas son entonces receptivas a la deposición de una capa externa de un óxido de metal translúcido que tiene un alto índice de refracción a partir de una disolución de sal de un metal tal como, por ejemplo, titanio, zirconio, cromo, hierro, níquel, estaño o cobalto.

La cantidad del compuesto de óxido de metal requerida que va a depositarse como superficie de nucleación parece ser algo crítica para los resultados óptimos, aunque la cantidad óptima a usar parece variar para los diferentes agentes útiles. La cantidad útil mínima de compuestos de óxido de metal parece ser al menos aproximadamente el 0,2% de compuesto de óxido de metal basándose en el peso de las escamas de vidrio. Usando óxido de estaño, la cantidad preferida está en el intervalo del 0,5% al 2% pero pueden usarse cantidades mucho más grandes, hasta el 35% o

incluso el 50% en peso, con algún sacrificio en la calidad al nivel superior. Usando TiO<sub>2</sub> hidratado como superficie de nucleación, las cantidades óptimas parecen encontrarse en la parte inferior del intervalo, es decir, del 0,4% al 1%, preferiblemente del 0,4% al 0,5% en peso. Las cantidades óptimas de alúmina fibrosa están también en la parte inferior del intervalo, por ejemplo, del 1% al 5% en peso.

5 Para la mayoría de los fines, el compuesto de óxido de metal preferido y más versátil para formar la superficie de nucleación es un compuesto de óxido de estaño. Por conveniencia, se considera como óxido estánnico (SnO<sub>2</sub>), pero su naturaleza exacta se desconoce, de ahí la designación "compuesto de óxido de estaño". Probablemente precipita en primer lugar como oxi-sal hidratada (oxicloruro, por ejemplo) y en gran medida se convierte en el óxido durante la etapa de insolubilización. Pueden usarse diversas sales de estaño como fuente del compuesto de óxido de estaño y son  
10 aplicables tanto sales estannosas como estánnicas. Es característico de muchas sales de estaño que las disoluciones se hidrolicen fácilmente en dilución formando suspensiones altamente coloidales que están cargadas positivamente. Esta tendencia pronunciada a formar suspensiones coloidales parece ser la propiedad que hace que los compuestos de estaño sean tan versátiles en el uso propuesto. La insolubilización de la superficie de nucleación de compuesto de óxido de estaño se efectúa fácilmente mediante el calor, o bien secando las escamas aisladas o bien calentando la  
15 suspensión hasta temperaturas relativamente altas.

El depósito satisfactorio de una superficie de nucleación de dióxido de titanio hidratado o dióxido de zirconio hidratado requiere un cuidado especial porque la formación de suspensiones coloidales de estos compuestos no se logra fácilmente ya que tiene compuestos de estaño. Sin embargo, se conocen bien técnicas de preparación de suspensiones coloidales de tales óxidos de metal hidratados. Por ejemplo, si un dióxido de titanio hidratado precipitado se libera por  
20 lavado de sales solubles, y se neutraliza finalmente cualquier ácido residual, la pasta resultante se peptiza fácilmente hasta dar una suspensión coloidal añadiendo una cantidad pequeña de ácido clorhídrico. Puede usarse una técnica similar para preparar una suspensión coloidal de dióxido de zirconio hidratado, excepto porque se prefiere ácido acético como ácido de peptización. La exposición de las escamas de vidrio a un coloide de este tipo seguido por un tratamiento con calor para la insolubilización proporciona una superficie de nucleación eficaz. También es posible formar la  
25 suspensión coloidal en presencia de las escamas de vidrio, con casi una deposición instantánea de la superficie de nucleación, suspendiendo las escamas en una disolución muy diluida de sulfato de titanilo (del orden de una concentración del 0,1% basándose en el contenido de TiO<sub>2</sub>) seguido por calentamiento lento hasta casi la ebullición. También puede depositarse una superficie de nucleación de óxido de zirconio hidratado de un modo similar. Al usar boehmita fibrosa como superficie de nucleación, es necesario en primer lugar dispersarla en una forma coloidal mediante agitación vigorosa en agua después de lo cual las escamas de vidrio se suspenden en esta suspensión  
30 coloidal, se separan del agua y se secan a una temperatura de 80°C o por encima. Esta forma de alúmina, conocida como boehmita fibrosa, es bastante única en su capacidad para formar una suspensión coloidal cargada positivamente que puede convertirse en una forma insoluble en ácido, en comparación con la forma habitual de hidrato de alúmina que no se ha convertido en la forma de boehmita fibrosa y no se vuelve fácilmente insoluble en ácido diluido.

35 La cantidad de sal de titanio usada en relación con las escamas de vidrio tratadas puede variar a lo largo de un amplio intervalo y es significativa solo como un control del grosor del recubrimiento de óxido final. En general, el uso calculado como TiO<sub>2</sub> puede estar en el intervalo de aproximadamente 4 partes por 100 partes de escamas de vidrio hasta tanto como aproximadamente 40 partes por 100 partes de escamas de vidrio, con un intervalo preferido para TiO<sub>2</sub> de aproximadamente 4 a 20 partes por 100 partes de escamas de vidrio. El uso del TiO<sub>2</sub> se refleja, por supuesto, en el  
40 grosor de la capa depositada y el color de interferencia resultante. La tabla 2 siguiente expone el análisis de una serie de muestras para TiO<sub>2</sub> y es bastante evidente que hay una correlación entre la cantidad de TiO<sub>2</sub> realmente depositada sobre las escamas de vidrio y los colores de interferencia resultantes.

TABLA 2

Color	Porcentaje de TiO <sub>2</sub>
Escamas plateadas	3,0
Escamas doradas	5,8
Escamas violetas	7,4
Escamas azules	8,6

45 Se ha encontrado que el grosor de la capa translúcida externa puede variar desde un intervalo de aproximadamente 20 nanómetros a aproximadamente 250 nanómetros con el fin de producir productos cuyo color varía a medida que el grosor de la capa aumenta.

Puede desearse un tratamiento exterior sobre el presente pigmento de efecto. Se dan a conocer ejemplos de tratamientos exteriores útiles en las patentes estadounidenses 5.156.889; 5.423.912; y 5.759.255 de titularidad compartida.

50 Los productos de esta invención tienen uso en todos los tipos de aplicaciones de pintura de automóviles. Por ejemplo, estos pigmentos de efecto pueden usarse en tono de masa o como agentes de diseño para pintura de pulverización de todos los tipos de vehículos automotrices y no automotrices. De manera similar, pueden usarse sobre todas las

- superficies porosas y no porosas de arcilla/formica/madera/vidrio/metal/esmalte/cerámica. Los pigmentos de efecto pueden usarse en composiciones de recubrimiento o incorporarse en artículos de plástico dirigidos a la industria del juguete o el hogar. Estos pigmentos de efecto pueden impregnarse en fibras para conferir coloración nueva y estética a prendas de vestir y alfombras. Pueden usarse para mejorar el aspecto de zapatos, caucho y suelos de vinilo/mármol, revestimientos de vinilo y todos los demás productos de vinilo. Además, estos colores pueden usarse en todos los tipos de pasatiempos de modelado. Los pigmentos de perlas naturales tienen aplicaciones industriales limitadas, de nuevo debido a la temperatura, el pH, la cizalladura, el coste y la incapacidad de lograr un alto contenido en sólidos total sin destruir la estructura cristalina.
- 5
- Los expertos habituales en la técnica conocen bien las composiciones mencionadas anteriormente en las que las composiciones de esta invención son útiles. Los ejemplos incluyen tintas de impresión, esmaltes de uñas, lacas, materiales termoplásticos y termoendurecibles, resinas naturales y resinas sintéticas. Algunos ejemplos no limitativos incluyen poliestireno y sus polímeros mixtos, poliolefinas, en particular, polietileno y polipropileno, compuestos poliacrílicos, compuestos de polivinilo, por ejemplo, poli(cloruro de vinilo) y poli(acetato de vinilo), poliésteres y caucho, y también filamentos hechos de viscosa y éteres de celulosa, ésteres de celulosa, poliamidas, poliuretanos, poliésteres, por ejemplo, poli(tereftalatos de glicol), y poliacrilonitrilo.
- 10
- Para una introducción completa a una variedad de aplicaciones de pigmento, véase Temple C. Patton, editor, *The Pigment Handbook*, volumen II, Applications and Markets, John Wiley y Sons, Nueva York (1973). Además, véase por ejemplo, con respecto a tinta: R.H. Leach, editor, *The Printing Ink Manual*, cuarta edición, Van Nostrand Reinhold (International) Co. Ltd., Londres (1988), particularmente las páginas 282-591; con respecto a pinturas: C.H. Hare, *Protective Coatings*, Technology Publishing Co., Pittsburgh (1994), particularmente las páginas 63-288.
- 15
- En el campo cosmético, los materiales de efecto pueden usarse en todas las aplicaciones cosméticas y de cuidado personal sujetos, por supuesto, a todos los requisitos regulatorios. Por tanto, pueden usarse en espráis para el cabello, maquillaje de piernas, loción repelente de insectos, crema/barra de rímel, esmalte de uñas, quitaesmalte de uñas, loción de perfume y champús de todos los tipos (gel o líquido). Además, pueden usarse en espuma de afeitado (concentrado para aerosol, sin cepillo, enjabonado), barra de brillo para la piel, maquillaje para piel, productos para el cuidado del cabello, sombra de ojos (líquido, pomada, barra, prensado o crema), delineador de ojos, barra de colonia, colonia, emoliente de colonia, baño de burbujas, loción corporal (hidratante, limpieza, analgésica, astringente), loción para después del afeitado, leche para después del baño y loción de protección solar.
- 20
- Para una revisión de las aplicaciones cosméticas, véanse *Cosmetics: Science and Technology*, 2ª Ed., Eds: M.S. Balsam y Edward Sagarin, Wiley-Interscience (1972) y deNavarre, *The Chemistry and Science of Cosmetics*, 2ª ed., volúmenes 1 y 2 (1962), Van Nostrand Co Inc., volúmenes 3 y 4 (1975), Continental Press.
- 25
- 30

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Pigmento de efecto que comprende una laminilla sintética recubierta con una película de óxido de metal translúcida; teniendo dicha laminilla sintética una distribución de tamaño caracterizada como un D10 de al menos 9,5 micrómetros, un D50 de entre aproximadamente 20 y menos de 40 micrómetros y un D90 de más de 35 a menos de 85 micrómetros, en el que dicho sustrato de laminillas sintéticas comprende escamas de vidrio.
2. Pigmento de efecto según la reivindicación 1, en el que dichas escamas de vidrio tienen la composición: SiO<sub>2</sub> 65-70% en peso, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2-6% en peso, CaO 4-9% en peso, MgO 0-5% en peso, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2-7% en peso, Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O 9-13% en peso, ZnO 1-6% en peso.
- 10 3. Pigmento de efecto según las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicha película de óxido de metal comprende dióxido de titanio.
4. Pigmento de efecto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha película de óxido de metal comprende óxido de hierro.
5. Pigmento de efecto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que tiene un D10 de 9,5 micrómetros, un D50 de 22 micrómetros y un D90 de 45 micrómetros.
- 15 6. Pigmento de efecto según la reivindicación 3, en el que la capa translúcida externa tiene un grosor desde un intervalo de aproximadamente 20 nanómetros a aproximadamente 250 nanómetros.
7. Plástico coloreado con el pigmento de efecto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Cosmético coloreado con el pigmento de efecto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 20 9. Pintura adecuada para automóviles coloreados con el pigmento de efecto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
10. Pintura según la reivindicación 9, en el que dicho óxido de metal se selecciona de los óxidos de titanio, hierro o mezclas de los mismos.