

República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0709809-0 A2**



(22) Data de Depósito: 30/03/2007  
(43) Data da Publicação: 26/07/2011  
(RPI 2116)

(51) *Int.Cl.:*  
C09C 1/00 2006.01

(54) Título: **PIGMENTO DE EFEITO MAGNÉTICO, E, PRODUTO DE EFEITO TRIDIMENSIONAL**

(30) Prioridade Unionista: 11/10/2006 US 11/548361, 06/04/2006 US 60/744401, 05/06/2006 US 60/903918

(73) Titular(es): Basf Corporation

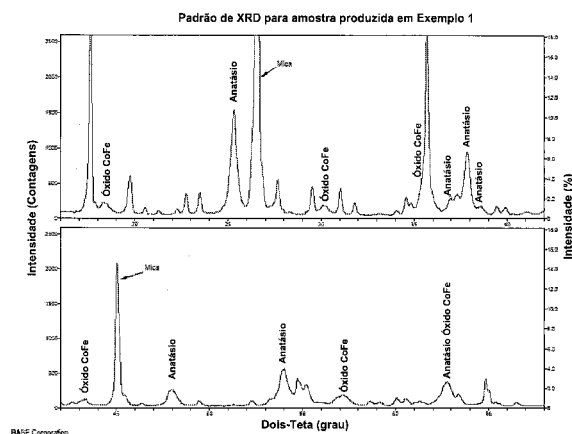
(72) Inventor(es): Steven Jones

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT US2007065705 de 30/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO WO2007/115212 de 11/10/2007

(57) Resumo: PIGMENTO DE EFEITO MAGNÉTICO, E, PRODUTO DE EFEITO TRIDIMENSIONAL Pigmentos magnéticos iridescentes são produzidos pela deposição de uma camada de ferrita e uma segunda camada de óxido de metal em sucessão sobre um substrato. O substrato pode ser plano e é revestido com a ferrita, que é então revestida com a segunda camada de óxido de metal para proporcionar efeito de cor interferente. Pelo menos uma das camadas é magnética. O pigmento magnético pode ser usado em revestimentos tais como tintas.



“PIGMENTO DE EFEITO MAGNÉTICO, E, PRODUTO DE EFEITO TRIDIMENSIONAL”

Este pedido de patente reivindica o benefício de pendente US Serial 60/744.401 depositado aos 6 de abril de 2006; US Serial 60/803.918 depositado aos 5 de junho de 2006; e US Serial 11/548.361 depositado aos 11 de outubro de 2006, todos aqui incorporados em suas totalidades.

CAMPO

Este pedido de patente é direcionado aos materiais de efeito de cor. Especificamente este pedido de patente é direcionado aos materiais de efeito magnético possuindo propriedades iridescentes.

FUNDAMENTOS

No mercado hodierno, comerciantes estão constantemente procurando modos para melhorar o *design* de produtos de consumo para tornar tais artigos únicos e atrativos e deste modo aumentar a receita pela venda de tais produtos. O mercado para artigos de consumo é competitivo. Cores e pigmentos que afetam a imagem são usados para diferenciar artigos e/ou para melhorar o apelo estético dos produtos. Como muitas vezes é o caso com artigos plásticos, cor é alcançada pela incorporação de colorantes no plástico durante a moldagem ou outros processos de formação. Na coloração de artigos plásticos moldados ou na incorporação de colorantes em revestimentos, os colorantes são muitas vezes pigmentos inorgânicos sólidos. Pigmentos usados para colorir artigos compreendem uma indústria vasta.

Independente da aplicação ou indústria, os comerciantes entendem a importância da cor e dos pigmentos que afetam a imagem na venda de artigos. Efeitos de cor especiais sobre artigos levam a novas tendências estéticas, criam mais impacto visual dinâmico e melhoram o reconhecimento da marca e a diferenciação do produto. Para alcançar efeitos de cor, muitas vezes são empregados pigmentos. Pigmentos de efeito, tais como pigmentos que induzem iridescência, são usados em uma variedade de

indústria que inclui artigos tais como plásticos moldados usados para revestimentos/acabamentos de monociclo ou automóvel; equipamento de esporte tal como capacetes, *skates*, *snowboards*, *skateboards*; aplicações de superfície sólida tais como bancadas de cozinha, mobílias de banheiro, piso incluindo ladrilhos; artigos sanitários, tais como pias, boxes de chuveiro ou banheiras; artigos decorativos, vasos, tigelas, recipientes, filmes, *glitter*, revestimentos externos domésticos, e revestimentos arquitetônicos.

Muitas vezes os consumidores consideram a cor a razão chave para a aquisição de um artigo. A importância da cor é particularmente notável na decisão do consumidor para a compra de carros, artigos domésticos, e utensílios domésticos. Comerciantes constatarem como tornar disponível uma variedade de cores ou seleção de uma cor particular para um artigo específico pode aumentar sobremaneira o apelo para consumidor e por conseguinte a receita.. Isto é evidenciado pela pletora de cores oferecidas para artigos tais como carros; bicicletas; utensílios domésticos incluindo torradeiras, misturadores, máquinas de café; superfícies sólidas tais como ladrilhos de piso e bancadas de cozinha; e em tendências de cores ditadas pela moda de cada estação.

Têm sido desenvolvidas estratégias de mercadologia que usam cor como uma ferramenta para atrair um sexo específico para um produto ou para convidar e não alienar um sexo para artigos que têm sido tradicionalmente direcionados para o sexo oposto. Por exemplo, hoje cores escuras ou neutras são usadas para convidar homens para adquirirem artigos tais como artigos domésticos, que haviam sido adquiridos tradicionalmente por mulheres. Similarmente, gabinetes eletrônicos tais como gabinetes para computadores, telefones, dispositivos de música portáteis, organizadores digitais etc. têm sido coloridos com cores brilhantes para atrair mulheres para comprar aqueles produtos.

A ampla variedade de cores e efeitos de cor no mercado

correlacionam-se com as vantagens em tecnologia de pigmento. Pigmentos existem em ambas as formas natural e sintética. Como mencionado acima, pigmentos de efeito de cor são um tipo de pigmento presentemente usado para colorir artigos. Normalmente óxidos de metal e suas variações são usados para proporcionar estes efeitos de cor. Os pigmentos de efeitos de cor são valorados para proporcionar lustre ou iridescência. Por exemplo, pigmentos nacarinos produzem efeitos semelhante à pérola, metálicos, e iridescentes. Um tipo amplamente usado de pigmento de efeito de cor compreende plaquetas de mica muscovita revestidas com um óxido metálico, tal como dióxido de titânio. Este tipo de pigmento foi primeiro descrito em L.M. Greenstein, "Nacreous (Pearlescent) Pigments and Interference Pigments", Pigment Handbook, Volume 1, John Wiley & Sons, Inc., páginas 829-858 (1988). A aparência única de pigmentos de efeito é o resultado de reflexões e transmissões múltiplas de luz. O substrato de plaqueta normalmente possui um índice de refração que é diferente do revestimento e normalmente também possui um grau de transparência. O revestimento está na forma de um ou mais filmes finos que têm sido depositados sobre as superfícies das plaquetas. Um aspecto importante do revestimento sobre a plaqueta é que ele tem que ser liso e uniforme com o propósito de alcançar a aparência perolescente ótima. A razão é que se uma superfície irregular for formada, ocorre espalhamento de luz e a plaqueta revestida não mais funcionará como um pigmento de efeito. Em adição, o revestimento deve aderir fortemente na plaqueta se não o revestimento se tornará separado durante o processamento, resultando em quebra e perda de lustre consideráveis.

Um revestimento de dióxido de titânio relativamente fino produz um lustre prateado ou similar a pérola. Plaquetas de mica com revestimentos mais espessos produzem cor, embora os componentes sejam incolores, através do fenômeno de interferência de luz. Este tipo de plaqueta revestida é conhecido como um pigmento de interferência. A cor, chamada de

cor de reflexão, é vista mais efetivamente por reflexão especular ou semelhante a espelho, onde o ângulo de reflexão iguala ao ângulo de incidência. A cor de reflexão é uma função da espessura óptica, i.e. da espessura geométrica vezes o índice de refração, do revestimento. Espessura

5 óptica de cerca de 80 nm a cerca de 140 nm produz reflexões que podem ser chamadas de brancas, prateadas ou peroladas enquanto que as espessuras ópticas de cerca de 150 nm ou mais produzem reflexões de cor.

Os pigmentos que são mais freqüentemente encontrados em uma base comercial são pigmentos de mica revestida com dióxido de titânio e

10 de mica revestida com óxido de ferro. Também é bem sabido que a camada de óxido de metal pode ser sobre-revestida para a obtenção de vários efeitos desejados. Por exemplo, Linton, Pat. US No. 3.087.828, descreve mica revestida com vários óxidos incluindo aqueles de titânio, ferro, cobalto e cromo sobre a qual, se desejada, uma camada de dióxido de titânio calcinado

15 pode ser posicionada. Brand, Pat. US No. 3.711.308, descreve mica revestida com uma primeira camada que é uma mistura de óxidos de titânio e um ou mais óxidos de metal que podem ser, por exemplo, os óxidos de ferro, cromo e/ou cobalto e uma segunda camada de dióxido de titânio. Franz, Pat. US No. 4.744.832, descreve revestimento de mica com uma camada de dióxido de

20 titânio e calcinação para formar duas camadas, uma camada interna de dióxido de titânio e uma camada externa de pseudobrookita. Uma segunda camada de óxido de ferro é depositada e o pigmento é recalcinado.

Pigmentos de efeito não necessitam ser apenas baseados em mica, mas podem ser baseados em vidro ou compreender outros tipos de

25 plaquetas. Pat. US Nos. 6.794.037; 6.800.125; e 6.821.333 comumente cedidas descrevem materiais de efeito de cor. Os materiais de efeito de cor são compostos de uma pluralidade de plaquetas de substrato encapsuladas nos quais cada plaqueta é encapsulada com uma camada elevadamente refletiva que atua como um refletor para a luz direcionada para cima da mesma, uma

camada espaçadora que é seletivamente transparente à luz direcionada para cima da mesma, e opcionalmente uma camada de óxido de ferro que pode estar quer sobre a camada espaçadora quer a camada elevadamente refletiva quando presente. Camadas elevadamente refletivas de luz adequadas podem  
5 incluir por exemplo, prata, ouro, platina, paládio, ródio, rutênio, ósmio, irídio, ou uma liga dos mesmos. Camadas de pigmento espaçadoras adequadas podem incluir carbetto, fluoreto, nitreto ou óxido de metal, ou polímero.

Tamio Noguchi, "Black Iron Oxide Coated Thin Filler Pigment", IFSCC, Yokohama, páginas 618-639 (13-16 de outubro de 1992) e  
10 Patente US 4.867.793 ensinam mica revestida com  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Pigmentos peroléscentes contendo ferrita são conhecidos na arte. Por exemplo, Pat. US No. 5.344.488 e DE 4120747 descrevem a deposição de óxido de zinco sobre plaquetas de mica que haviam sido revestidas com óxido de ferro. Também é bem sabido que a camada de óxido  
15 de metal pode ser sobre-revestida. Por exemplo, a citada Pat. US No. 3.087.828 descreve a deposição de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sobre uma camada de  $\text{TiO}_2$  enquanto que Pat. US No. 3.711.308 descreve um pigmento no qual há uma camada mista de óxidos de titânio e óxido de ferro sobre a mica que é sobre-revestida com dióxido de titânio e/ou dióxido de zircônio. Veja também  
20 Patente US 4.435.220.

Engelhard Corporation tem estado ativamente envolvida nas artes de pigmento. Por exemplo, Pat. US No., 6.139.615, comumente cedida, que é pigmento Preto Oliva de Engelhard, descreve pigmentos peroléscentes contendo ferritas. O pigmento de '615 é obtido pela adição de íons de metal  
25 em uma pasta fluida de um ferro-composto hidratado e partículas planas e então co-calcinação do metal e do óxido de ferro hidratado. Também, c Pat. US No. 6.361.593 comumente cedida descreve pigmentos de interferência lustrosos com cor de absorção preta. O pigmento de '593 compreende uma mica revestida com uma primeira camada possuindo uma combinação de

óxidos de titânio, ferro e quer de cobalto quer de cromo hidratados ou ambos, e então revestimento da primeira camada com óxidos de titânio e/ou de ferro hidratados.

O pigmento de '593, publicado desde 2002, é um exemplo de arranjo amplo de pigmentos de Engelhard que é um pigmento de efeito baseado em mica preto possuindo subtons de champagne. O pigmento exhibe matizes de marrom-preto que haviam sido difíceis de alcançar com pigmentos baseados em mica e deste modo produz um acabamento peroléscente, lustroso, preto. O pigmento de '593 tem sido usado em muitas aplicações diversas incluindo plásticos ou revestimentos moldados para equipamento eletrônico, instrumentos, artigos esportivos e embalagem, especialmente revestimentos decorativos e tintas, revestimentos e tintas para artigos de couro, aplicações de superfície sólida (i.e., bancadas e pisos), revestimentos automotivos, e revestimentos arquitetônicos.

Contudo, à luz da importância cada vez mais crescente da cor e dos efeitos de cor para atrair consumidores, existe uma necessidade contínua para atender o potencial total de tecnologia de pigmento. Tecnologia de pigmento tem que continuar a desenvolver à luz da demanda do consumidor. Por exemplo, consumidores e comerciantes são desejosos de possuir pigmentos magnéticos exibindo matizes diferentes de marrom-preto e exibindo cores de interferência. Como mencionado no início, avanços na tecnologia de pigmento são importantes pelo fato de que artigos possuindo melhor apelos para os olhos podem atrair o consumidor para comprar um item em relação aos artigos menos atrativos/atraentes para os olhos. Uma ilustração clara da demanda de consumidor é vista no mercado de artigos domésticos. Proprietários de casa e construtores de casa desejam qualidade ou a aparência de qualidade quando constroem ou remodelam uma casa. *Designs* arquitetônicos usando pigmentos magnéticos iridescentes podem servir bastante bem quando competem pelos dólares do comprador.

Assim, é desejável criar composições de pigmento novas para produzir pigmentos magnéticos que possuem propriedades iridescentes em vez de propriedades marrons-pretas. Também é desejável produzir *designs* ou padrões/efeitos de cor possuindo propriedades magnéticas e iridescentes e produtos possuindo tais propriedades para aumentar o apelo dos artigos. Igualmente desejável é um método para colorir um artigo com pigmentos para criar novas variações de cor, efeitos, e/ou padrões e *designs* de cor.

## SUMÁRIO

O presente pedido de patente responde à necessidade na arte pela provisão de pigmentos de efeito magnético iridescente. Os presentes pigmentos são produzidos pela deposição de uma ferrita sobre um substrato plano e uma segunda camada de óxido de metal depositada sobre a ferrita. Assim, o presente pedido de patente proporciona um pigmento de efeito magnético compreendendo: (a) um substrato; (b) pelo menos uma camada de ferrita depositada sobre o substrato; e (c) depositada sobre a camada de ferrita, pelo menos uma camada de óxido de metal não-ferrita sendo uma camada proporcionadora de cor de interferência e sendo formada por calcinação a cerca de 600-800°C.

Estes pigmentos podem ser usados para criar produtos possuindo propriedades de cor únicas, e.g. filmes de imagem tridimensional. Os novos pigmentos magnéticos iridescentes são diferentes dos pigmentos magnéticos tradicionais que proporcionam um efeito preto-marrom. Se desejado, os pigmentos magnéticos podem ser orientados dentro ou sobre produtos durante a formação deles usando campos magnéticos para produzir vários efeitos de cor e padrões de cor.

## BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Figura 1 é um XRD do pigmento magnético de Exemplo 1.

Figura 2 é um XRD do pigmento magnético de Exemplo 2.

Figura 3 é um XRD do pigmento magnético de Exemplo 5.



Figura 4 é um XRD do pigmento não-magnético de Exemplo Comparativo A.

Figura 5 é um XRD do pigmento magnético de Exemplo 6.

Figura 6 é um XRD do pigmento magnético de Exemplo 7.

## 5 DESCRIÇÃO DETALHADA

O presente pedido de patente é direcionado a um novo pigmento de efeito magnético iridescente e a um método de preparação de tal pigmento. Os pigmentos da presente invenção podem ser usados para produzir novos padrões de cor ou efeitos de imagem e produtos possuindo tais  
10 novos padrões de cor ou efeitos de imagem, e.g. filmes de imagem tridimensional. Os pigmentos magnéticos podem ser manipulados usando campos magnéticos para criar padrões de cor ou efeitos de imagem.

Os pigmentos magnéticos da presente invenção tipicamente conterão em sucessão um substrato de plaqueta, uma camada de ferrita, e uma  
15 segunda camada de óxido de metal. Pelo menos uma das camadas depositada sobre o substrato possuirá propriedades magnéticas. Os pigmentos não apenas possuem propriedades magnéticas atribuídas ao uso de camada de óxido magnético, mas também propriedades iridescentes atribuídas à interferência de pelo menos uma camada proporcionadora de cor. Por exemplo, pigmentos  
20 úteis nesta invenção podem ser baseados em plaquetas revestidas com a camada de ferrita possuindo propriedades magnéticas e a segunda camada de óxido de metal sendo uma camada proporcionadora de cor de interferência para proporcionar o pigmento com propriedades iridescentes. A segunda  
25 camada de óxido de metal (ou a segunda camada proporcionadora de cor de interferência) é a camada mais externa que reveste a camada de ferrita disposta sobre o substrato.

O substrato usado na presente invenção é transparente ou opaco e feito de materiais naturais ou sintéticos. Substratos úteis podem ser um substrato plano tal como mica natural, mica sintética, flocos de vidro,

caulim,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e semelhante. Outros exemplos de plaquetas utilizáveis incluem óxi-cloreto de bismuto, nitreto de boro. Substratos metálicos ou opacos úteis incluem alumínio, aço inoxidável, titânio, cobre, liga de cobre, latão, estanho, ferro, bronze, zinco, liga de zinco, prata, cobalto, e níquel.

5 Outros substratos úteis incluem talco, pérola, óxido de ferro em plaquetas, plaquetas de  $\text{TiO}_2$  tais como descritas em Patentes US comumente cedidas 4.192.691 e 5.611.851 aqui incorporadas como referências, ou misturas tais como descritas em Publicação de Pedido de Patente US comumente cedido i 2004/0123779A1 aqui incorporada como referência.

10 A camada de ferrita é um óxido duplo de óxido de ferro e outro óxido de metal. Ferritas geralmente se conformam à fórmula  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  na qual M é um ou uma mistura de metais que pode existir em um estado divalente tal como cálcio, estrôncio, bário, zinco, cádmio, manganês, magnésio, cobalto, níquel, cobre, ferro e semelhante. Preferivelmente o metal  
15 M é magnético e é um ou uma mistura de cobalto, níquel, ferro ou manganês. A camada de ferrita é feita por combinação de uma fonte de metal M com um composto de ferro após a qual a camada é depositada sobre o substrato e então co-calcinada.

A frase "pelo menos uma camada de ferrita depositada sobre o  
20 substrato" como aqui usada significa que a camada de ferrita pode estar em contato direto com o substrato ou pelo menos um aditivo ou pelo menos uma camada pode estar presente entre o substrato e a camada de ferrita.

Alternativamente, o substrato pode ser inicialmente revestido com um composto de ferro hidratado. Qualquer momento antes da calcinação  
25 do substrato revestido com ferro, uma fonte de metal M é combinada com os reagentes. Qualquer fonte de metal pode ser usada desde que não interfira com a formação de um revestimento de óxido de ferro ou ferrita. Assim óxidos de metal, sais de metal tais como cloreto ou sulfato e semelhante ou até mesmo complexos de metal podem ser empregados. Naquelas situações

nas quais o substrato está presente na forma de pasta fluida aquosa, o sal de metal é geralmente um que é solúvel em água. Um sulfato de metal é uma fonte preferida de metal M usada nesta invenção.

A fonte de metal é normalmente adicionada e o metal é depositado sobre o substrato após o composto de ferro hidratado já ter sido depositado. Contudo, se desejado, o metal pode ser adicionado antes de o composto de ferro hidratado ser depositado sobre o substrato. Após o ferro e o metal terem sido depositados, o substrato revestido é lavado e/ou calcinado. A camada de ferrita é formada por calcinação a cerca de 700°C a 925°C, preferivelmente a cerca de 825°C a 900°C, mais preferivelmente a cerca de 875°C.

A camada de óxido de metal não-ferrita sendo uma camada proporcionadora de cor de interferência é depositada sobre o substrato revestido com camada de ferrita. A camada de óxido de metal não-ferrita pode conter materiais de índice de refração alto possuindo um índice de refração de cerca de 2,00 a cerca de 3,10 ou materiais de índice de refração baixo possuindo um índice de refração de cerca de 1,30 a cerca de 1,80 ou outros óxidos de metal.

Materiais de índice de refração alto úteis incluem dióxido de titânio, óxido de ferro, dióxido de zircônio, óxido de zinco, sulfeto de zinco, e óxi-cloreto de bismuto. O CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63<sup>a</sup> edição relata índices de refração para estes materiais de índice de refração alto como segue.

Material	Índice de refração
TiO <sub>2</sub> - anatásio	2,55
TiO <sub>2</sub> - rutilo	2,90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - hematita	3,01
ZrO <sub>2</sub>	2,20
ZnO	2,03
ZnS	2,38
BiOCl	2,15

Materiais de índice de refração baixo úteis incluem dióxido de

silício, fluoreto de magnésio, óxido de alumínio e semelhante. O CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63<sup>a</sup> edição relata índices de refração para estes materiais de índice de refração baixo como segue.

Material	Índice de refração
SiO <sub>2</sub> - amorfo	1,46
MgF <sub>2</sub>	1,39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,76

5 A segunda camada de óxido de metal também pode incluir ferritas. As camadas individuais podem ser aplicadas no substrato revestido usando técnicas bem conhecidas na arte.

Os procedimentos e as condições de revestimento e os procedimentos e as condições de calcinação são todos individualmente bem conhecidos na arte. Veja, e.g., US Pat. Nos. 3.087.828; 3.087.829; 6.139.615; 10 e 6.361.593. A segunda camada de óxido de metal pode ser formada por calcinação a cerca de 600-800°C, preferivelmente a cerca de 650°C a 750°C mais preferivelmente a ou até a cerca de 700°C para proporcionar cor de interferência.

A frase "pelo menos uma camada de óxido de metal não-ferrita 15 depositada sobre a camada de ferrita" como aqui usada significa que a camada de óxido de metal não-ferrita pode estar em contato direto com a camada de ferrita ou pelo menos um aditivo ou outra camada pode estar presente entre a camada de ferrita e a camada de óxido de metal não-ferrita. Se a camada de óxido de metal não-ferrita for de rutilo dióxido de titânio, um aditivo que é 20 um diretor de rutilo para dióxido de titânio tal como estanho pode estar presente entre a camada de ferrita e o dióxido de titânio. Aditivos incluem diretores de rutilo para dióxido de titânio tal como estanho. Diretores de rutilo úteis são descritos em Patentes US comumente cedidas 4.038.099 e 5.433.779 aqui incorporadas como referências.

25 O segundo revestimento de óxido de metal está na forma de um filme fino depositado sobre a camada de ferrita. O pigmento resultante possui as propriedades ópticas de filmes finos e assim a cor refletida pelo

pigmento decorre da interferência de luz, que é dependente da espessura do segundo revestimento de óxido de metal.

Pode ser conveniente revestir o substrato com a camada de ferrita e a segunda camada de óxido de metal em série sem isolamento de cada produto intermediário por mudança do pH com um reagente adequado tal como hidróxido de sódio ou ácido clorídrico. Assim, o pigment da presente invenção pode ser preparado primeiro pelo revestimento do substrato com uma mistura de metal hidratada para formar a camada de ferrita via ajustes de pH e calcinação. A camada de ferrita é então revestida com uma mistura hidratada do segundo óxido de metal via ajustes de pH e calcinada. É importante calcinar as camadas na temperatura especificada e revestir o substrato na seqüência especificada. Se revestido no modo inverso, pode ocorrer uma reação indesejável entre as camadas. Calcinação das camadas em temperaturas mais altas pode resultar em resultados indesejáveis.

Na criação do pigmento da presente invenção, podem variar os números de camadas de cada a camada de ferrita e a segunda camada de óxido de metal sobre o substrato. Por exemplo, mais do que uma camada de ferrita pode revestir o substrato com pelo menos uma segunda camada de óxido de metal depositada sobre a mesma. Alternativamente, pode haver uma camada de ferrita depositada sobre o substrato e mais do que uma segunda camada de óxido de metal depositada sobre a mesma. É possível que o pigmento possua mais do que uma camada de ferrita revestindo o substrato e mais do que uma segunda camada de óxido de metal depositada sobre as camadas de ferrita.

A segunda camada de óxido de metal do pigmento da presente invenção pode ser revestida em qualquer ordem e com qualquer número de outros óxidos de metal. Por exemplo, a camada de ferrita pode ser depositada sobre a segunda camada de óxido de metal do pigmento, que então é revestida por uma segunda camada de óxido de metal adicional.

O pigmento da presente invenção estando ou não revestido com outros óxidos de metal pode ser tratado com um agente para realização de melhoria da capacidade de resistência à intempérie e de resistência à umidade. Pat. US No. 5.759.255 comumente cedida descreve estes agentes de revestimento e é aqui incorporada como referência em sua totalidade. Por exemplo, agentes de revestimento úteis incluem agentes copulantes silano tais como amino-silanos, alcóxi-silanados e amino-alcóxi-silanos, bem como agentes copulantes silano combinados com um óxido de metal tal como óxido de alumínio ou um óxido de alumínio-cério.

Os produtos da presente invenção podem ser usados em qualquer aplicação onde pigmentos peroléscentes têm sido antes usados. Assim, os produtos desta invenção possuem um uso ilimitado em todos os tipos de aplicações de tinta industriais e automotivas, especialmente no campo de tintas e de revestimento de cor orgânica no qual é requerida forte intensidade de cor. Por exemplo, estes pigmentos podem ser usados em tom de massa ou como agentes de estilo para pulverizar com tinta todos os veículos automotivos e não-automotivos. Para formulações automotivas, o tratamento de capacidade de resistência à intempérie como descrito em Pat. US No. 5.759.255 é particularmente útil. Similarmente, podem ser usados sobre todas as superfícies de argila / fórmica / madeira / vidro / metal / esmalte / cerâmica e porosas e não-porosas. Os pigmentos podem ser utilizados em composições de revestimento em pó. Podem ser incorporados em artigos de plástico direcionados para a indústria de brinquedos ou a residência. Estes pigmentos podem ser impregnados em fibras para proporcionar coloração nova e estética à roupas e tecidos para tapete. Podem ser empregados para melhorar a aparência de calçados, pisos de borracha e de vinil/mármore, revestimentos externos de vinila, e todos os outros produtos de vinila. Em adição, estas cores podem ser usadas em todos os tipos de passatempo de modelagem.

As composições mencionadas acima nas quais as composições desta invenção são úteis são bem conhecidas por aqueles pessoas experientes na arte. Exemplos incluem tintas de impressão, esmaltes de unha, lacas, materiais termoplásticos e termorrígidos, resinas naturais e resinas sintéticas.

- 5 Alguns exemplos não-limitantes incluem poliestireno e seus polímeros mistos, poliolefinas, em particular, polietileno e polipropileno, compostos poliacrílicos, poli(compostos de vinila), por exemplo poli(cloreto de vinila) e poli(acetato de vinila), poliésteres e borracha, e também filamentos feitos de viscose e éteres de celulose, ésteres de celulose, poliamidas, poliuretanos, 10 poliésteres, por exemplo poli(tereftalatos de glicol), e poliacrilonitrila.

- Aplicação de pigmentos é variada. Para uma introdução bem ampla a uma variedade de aplicações de pigmento, veja Temple C. Patton, editor, *The Pigmento Handbook*, volume II, *Applications and Markets*, John Wiley and Sons, New York (1973). Em adição, veja por exemplo, com 15 relação à tinta de impressão: R. H. Leach, editor, *The Printing Ink Manual*, quarta edição, Van Nostrand Reinhold (International) Co. Ltd., Londres (1988), particularmente as páginas 282-591; com relação às tintas protetoras: C. H. Hare, *Protective Coatings*, Technology Publishing Co., Pittsburgh (1994), particularmente as páginas 63-288. As referências acima citadas são 20 por meio desta aqui incorporadas como referências para os seus ensinamentos sobre veículos, formulações e composições de tinta de impressão, de tinta protetora e de plástico nos quais as composições desta invenção podem ser usadas incluindo quantidades de colorantes. Por exemplo, o pigmento pode ser usado em um nível de 10 a 15% em uma tinta de impressão litográfica de 25 offset, com o restante sendo um veículo contendo resinas de hidrocarboneto geleificadas e não-geleificadas, resinas alquídicas, compostos de cera e solvente asfáltico. O pigmento também pode ser usado, por exemplo, em um nível de 1 a 10% em uma formulação de tinta automotiva juntamente com outros pigmentos que podem incluir dióxido de titânio, látices acrílicos,

agentes coalescentes, água ou solventes. O pigmento também pode ser usado, por exemplo, em um nível de 20 a 30% em um concentrado de cor de plástico em polietileno.

5 No campo de cosméticos e de cuidado pessoal, estes pigmentos podem ser usados na área dos olhos e em todas as aplicações externas e de enxágüe. Assim, podem ser utilizados em borrifos para cabelo, pó facial, maquiagem para perna, loção repelente de inseto, creme / massa de máscara, esmalte de unha, removedor de esmalte de unha, loção de perfume, e xampus de todos os tipos (gel ou líquido). Em adição, podem ser usados em  
10 creme de barbear (concentrado para aerossol, sem escova, espumante), bastão lustrador de pele, maquiagem para pele, tratamento de cabelo, sobra ocular (líquido, pomada, pó, bastão, prensado ou creme), perfilador de olhos, bastão de colônia, colônia, emoliente de colônia, banho de bolhas, loção para corpo (umectante, limpadora, analgésica, adstringente), loção após-barba, e loção  
15 leitosa após-banho e loção filtro-solar.

Os pigmentos da presente invenção podem ser úteis na criação de efeitos de imagem tridimensional ou de produtos com efeitos de imagem tridimensional bem como uma pletora de outros itens. Os pigmentos da presente invenção podem ser utilizados para criar qualquer número de  
20 efeitos/padrões de cor ou *designs* únicos quer dentro que sobre produtos. Estes pigmentos podem ser diretamente incorporados dentro, ou revestidos sobre um artigo incluindo superfícies sólidas; gabinetes eletrônicos para computadores, telefones, televisores, rádios, câmeras; envoltórios de produtos tais como recipientes de cosmético, recipientes de alimento, veículos e painéis  
25 arquitetônicos; etc. Não há intenção para limitar os tipos de artigos que são para serem preparados com os efeitos de cor desta invenção.

Como meio de produção dos *designs* ou efeitos/padrões de cor possuindo propriedades iridescentes os pigmentos podem ser manipulados usando magnetos posicionados próximos do pigmento para influenciar os



pigmentos para remover ou orientar. Não há limite para o número de magnetos requeridos nesta invenção com um ou mais magnetos que podem ser aqui empregados. Os campos magnéticos podem ser aplicados em uma variedade de maneiras para criar os campos magnéticos que afeta o movimento e a orientação dos pigmentos. Assim, os magnetos podem ser permanentemente fixos ou móveis em relação ao *design* sendo formado. Por exemplo, um magneto fixo pode ser empregado ou uma pluralidade de magnetos fixos ou uma combinação de magnetos fixos ou móveis.

Artigos revestidos com os presentes pigmentos podem proporcionar um efeito 3-D. Os artigos são revestidos usando técnicas conhecidas na arte. Por exemplo, os presentes pigmentos são misturados em um meio de revestimento, tal como uma tinta. A tinta é então pulverizada sobre o artigo ou substrato. Magnetos são posicionados atrás, ou diferentemente próximos, do substrato para mover e orientar os pigmentos em uma maneira desejada proporcionando uma imagem 3-D.

Padrões de pigmento concentrados específicos podem ser criados em um meio contendo pigmentos quando os magnetos são permanentemente fixos e posicionados estrategicamente para desenhar os pigmentos para uma localização específica. Efeitos / padrões de cor fluente únicos possuindo propriedades iridescentes podem ser criados pela movimentação de magnetos em relação ao artigo, revestimento ou *design* sendo formado. Os magnetos móveis podem transitar linear ou não-linearmente ao redor do artigo ou *design* sendo formado e podem possuir um ponto inicial bem como um ponto de destino. Quando os magnetos são movidos, este movimento pode ser feito quer gradual quer rapidamente e quer em tempos constantes quer durante intervalos de tempo. Por exemplo, os magnetos podem estar estacionários em certos períodos de tempo e móveis em outros períodos de tempo. Ademais, combinações de ambos os magnetos fixos e móveis podem ser empregados para formar uma multitude de efeitos /

padrão de cores possuindo propriedades iridescentes. Alternativamente, os artigos ou meios possuindo os pigmentos desta invenção que estão sendo formados podem ser movidos em relação aos magnetos fixos ou móveis.

5 O movimento dos magnetos e o campo magnético ou campos criados ditam a configuração dos padrões de cor. Pelo puxamento dos pigmentos em qualquer número de maneiras, padrões de cor atrativos e únicos podem ser criados no meio.

10 Deve ser lembrado que simultaneamente ao movimento dos pigmentos, o meio dentro do qual os pigmentos são incorporados gradualmente endurece e assim padrões de cor em camadas podem ser criados durante a realização da invenção. O movimento e a orientação do pigmento com endurecimento concorrente do meio torna previsível que padrões de cor exponenciais e numerosos efeitos de cor dramáticos podem ser potencialmente produzidos.

15 Um método de criar produtos possuindo efeitos / padrões de cor usando pigmentos magnéticos iridescentes envolve criação de pigmentos magnéticos então misturação junta de um meio fluido e os pigmentos magnéticos para formação de uma combinação ou mistura. A mistura é agitada para dispersar os e pigmentos no meio. A mistura pode ser então  
20 receber uma forma, e.g. ser moldada, em um artigo. Um campo magnético, como descrito acima, é aplicado próximo da mistura para influenciar o movimento e a orientação dos pigmentos. A mistura de meio fluido e pigmento é permitida endurecer ou enrijecer no artigo formado. Após o endurecimento ou enrijecimento da mistura em um artigo, padrões de cor  
25 únicos são discernidos como um resultado da migração de pigmento devido ao campo magnético sendo aplicado.

Assim, quando artigos moldados possuindo padrões de cor únicos são criados, magnetos podem ser seletivamente posicionados ao redor do molde antes de ou enquanto o meio estiver sendo dispersado ou até mesmo

após o meio ser totalmente inserido dentro do molde. Similarmente, quando artigos são formados via extrusão, magnetos podem ser aplicados adjacientemente ao molde de moldagem. Os magnetos podem ser posicionados a montante e/ou a jusante do molde de moldagem. Em qualquer caso, o campo magnético causa o fluxo de partículas magnéticas dentro do meio fluido durante a formação do artigo e deste modo produz artigos possuindo padrões de cor únicos.

Se os presentes pigmentos são usados em um meio, o meio pode ser moldado usando técnicas conhecidas na arte incluindo moldagem por compressão, moldagem por injeção, moldagem por sopro, fiação, formação a vácuo e calandragem, termoformação e moldagem rotativa, bem como extrusão em folhas, filmes, fibras, bastões, tubos e outros perfis de seção transversal de vários comprimentos. Os presentes pigmentos podem ser usados para criar efeitos tridimensionais dentro o sobre objetos tais como em formação de componentes plásticos moldados, filmes, *glitter* feito de filme, invólucros para eletrônicos ou partes automotivas bem como embalagem e recipientes. De novo, não é feita tentativa para limitar as maneiras nas quais o meio é formado ou os padrões de cor formados pela presente invenção.

Com o objetivo de adicionalmente ilustrar a presente invenção, vários exemplos são descritos abaixo. Nestes exemplos, como em todo este relatório descritivo e nas reivindicações, todas as temperaturas são em graus Centígrados e as partes e percentagens são em peso a não ser se indicadas de outro modo.

Exemplo 1: Ferrita de cobalto 20% com cor de interferência vermelha

100 g de mica natural (tamanho de partícula médio de 20 micrômetros) em 666 ml de água destilada foram aquecidos para 78°C e o pH foi ajustado para 3,2 com uma solução de HCl. Uma solução de 70,9g de FeCl<sub>3</sub> 39% foi adicionada na pasta fluida a 0,6 ml/min e o pH foi mantido com NaOH aquoso. Após a completitude da adição, a solução de NaOH foi

então usada para elevar o pH para 9,2. Então 62,8g de uma solução de  $\text{CoSO}_4$  (8% como Co) foram adicionados a 0,5 ml/min com o pH mantido com NaOH. A pasta fluida foi então filtrada, lavada, e calcinada a 875°C. O produto da primeira etapa foi de cor preta prateada e magnético.

- 5                    Uma pasta fluida com 100 g de produto da primeira etapa em 666 ml de água destilada teve o pH abaixado para 2,5 com uma solução de HCl. Então, 1,1g de uma solução de  $\text{SnCl}_4$  78,1% foram adicionados, seguido por aquecimento para 83°C. Uma solução de  $\text{TiCl}_4$  foi então adicionada a 0,89 ml/min até que a pasta fluida tivesse desenvolvido uma cor púrpura. Após  
10 filtração, lavagem, e calcinação a 700°C, foi produzido um pigmento magnético com uma cor de interferência vermelha.

A cor de interferência final pode ser variada dependendo da quantidade de solução de  $\text{TiCl}_4$  empregada.

Figura 1 é um XRD do pigmento magnético resultante.

15    Exemplo 2: Ferrita de cobalto 10% com cor de interferência azul

- Uma pasta fluida de 100 g de mica natural (tamanho de partícula médio de 20 micrômetros) em 666 ml de água destilada foi aquecida para 78°C e o pH foi ajustado para 3,2 com uma solução de HCl. Uma solução de 35,45g de  $\text{FeCl}_3$  39% foi adicionada na pasta fluida a 0,6 ml/min e  
20 o pH foi mantido com NaOH aquoso. Após a completude da adição, a solução de NaOH foi então usada para elevar o pH para 9,2. Então 31,4g de uma solução de  $\text{CoSO}_4$  (8% como Co) foram adicionados a 0,5 ml/min com o pH mantido com NaOH. A pasta fluida foi então filtrada, lavada, e calcinada a 875°C. O produto da primeira etapa foi de cor preta prateada e magnético.

- 25                    Uma pasta fluida com 100 g de produto da primeira etapa em 666 ml de água destilada teve o pH abaixado para 2,5 com uma solução de HCl. Então, 0,97g de uma solução de  $\text{SnCl}_4$  78,1% foram adicionados, seguido por aquecimento para 83°C. Uma solução de  $\text{TiCl}_4$  foi então adicionada a 1,0 ml/min até que a lama tivesse desenvolvido uma cor verde.

Após filtração, lavagem, e calcinação a 700°C, foi produzido um pigmento magnético com uma cor de interferência azul.

A cor de interferência final pode ser variada dependendo da quantidade de solução de  $\text{TiCl}_4$  empregada.

5                      Figura 2 é um XRD do pigmento magnético resultante.

#### Exemplo 3:

O produto de Exemplo 1 acima foi proporcionado com o seguinte tratamento para uso externo. Uma pasta fluida de 100 g do produto de Exemplo 1 em 666 ml de água destilada foi aquecida para 78°C e o pH foi  
10                      ajustado para 3,1 com uma solução de HCl. Então, 1 grama de uma solução de nitrato de cério 20% e 3,5 g de uma solução de nitrato de alumínio 4,3% foram adicionados. Após elevação do pH para 6,5, 1,5 g de 3-glicidóxi-propil-trimetóxi-silano e 1,5 g de 3-amino-propil-trietóxi-silano foram bombeados para dentro da mistura. Após uma hora, a pasta fluida foi filtrada e lavada e o  
15                      bolo foi seco a 120°C por 2 horas. O produto passou no teste de intempérie.

#### Exemplo 4:

O produto de Exemplo 2 acima foi proporcionado com o tratamento de uso externo descrito em Exemplo 3. O produto passou no teste de intempérie.

#### 20                      Exemplo 5:

Exemplo 1 foi repetido exceto que no final, porções de 50 ml da pasta fluida foram filtradas e o bolo foi calcinado em várias temperaturas. As amostras foram calcinadas a 725°C, 750°C, 775°C, 800°C, 825°C, e 850°C.

25                      Cada amostra foi magnética. À medida que a temperatura de calcinação aumentava, a cor da amostra deslocava de vermelha para laranja para dourada.

Análise XRD indica que a fase de revestimento de titânia continuou como anatásio até 750 °C, então começou a se converter para rutilo

a 775 °C e foi completamente convertida para rutilo a cerca de 850°C. O  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  também começou a se converter para  $\text{Fe}_2\text{CoTi}_3\text{O}_{10}$  na mesma temperatura (775°C).

Figura 3 é um XRD do pigmento magnético resultante.

#### 5 Exemplo Comparativo A:

Exemplo 1 acima foi repetido exceto que o pH para deposição de dióxido de titânio foi 1,9 em vez de 2,5 e a temperatura de calcinação de dióxido de titânio foi 850°C em vez de 700°C.

10 Análise de XRD indicou que a fase de titânia foi em sua maior parte rutilo com uma quantidade pequena de anatásio e o  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  também foi convertido a óxido de ferro cobalto titânio ( $\text{Fe}_2\text{CoTi}_3\text{O}_{10}$ ). Devido ao fato de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  não estar presente no produto resultante, o produto resultante não foi magnético e não teve uma cor diferente comparado com o produto de Exemplo 1.

15 Figura 4 é um XRD do pigmento não-magnético resultante.

#### Exemplo 6:

Exemplo 1 acima foi repetido exceto que mica sintética foi usada no lugar de mica natural.

20 O produto resultante foi um pigmento magnético com uma cor de interferência vermelha.

Figura 5 é um XRD do pigmento magnético resultante.

#### Exemplo 7

25 Uma pasta fluida com 100 g de Preto Oliva Vegetal em 666 ml de água destilada teve o pH abaixado para 2,5 com uma solução de HCl. Então, 1,1g de uma solução de  $\text{SnCl}_4$  78,1% foram adicionados, seguido por aquecimento para 83°C. Uma solução de  $\text{TiCl}_4$  foi então adicionada a 0,89 ml/min até que a pasta fluida tivesse desenvolvido uma cor púrpura. Após filtração, lavagem, e calcinação a 700°C, foi produzido um pigmento magnético com uma cor de interferência vermelha. A cor de interferência

final pode ser variada dependendo da quantidade de solução de  $\text{TiCl}_4$  empregada.

Figura 6 é um XRD do pigmento magnético resultante.

## REIVINDICAÇÕES

1. Pigmento de efeito magnético, caracterizado pelo fato de compreender:

(a) um substrato;

5 (b) pelo menos uma camada de ferrita depositada sobre o citado substrato; e

(c) depositada sobre a citada camada de ferrita, pelo menos uma camada de óxido de metal não-ferrita sendo uma camada proporcionadora de uma cor de interferência e sendo formada por calcinação a cerca de 600-800°C.

2. Pigmento de efeito magnético de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a citada camada de ferrita é um óxido duplo de óxido de ferro e outro óxido de metal.

3. Pigmento de efeito magnético de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a citada camada de ferrita é ferrita de cobalto.

4. Pigmento de efeito magnético de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a citada camada de ferrita é formada por calcinação a de cerca de 700°C a cerca de 925°C.

20 5. Pigmento de efeito magnético de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a camada proporcionadora de cor de interferência é dióxido de titânio, óxido de ferro, dióxido de zircônio, óxido de zinco, sulfeto de zinco, óxi-cloreto de bismuto, dióxido de silício, fluoreto de magnésio, e óxido de alumínio.

25 6. Pigmento de efeito magnético de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a camada de óxido de metal não-ferrita é dióxido de titânio.

7. Pigmento de efeito magnético de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a citada camada de óxido de



metal não-ferrita é formada por calcinação a até cerca de 700°C.

8. Pigmento de efeito magnético de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a camada de ferrita é ferrita de cobalto e a camada de óxido de metal não-ferrita é dióxido de titânio.

5 9. Pigmento de efeito magnético de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o substrato é mica, floco de vidro,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , óxi-cloreto de bismuto, e nitreto de boro.

10. Produto de efeito tridimensional, caracterizado pelo fato de conter o pigmento como definido na reivindicação 1.

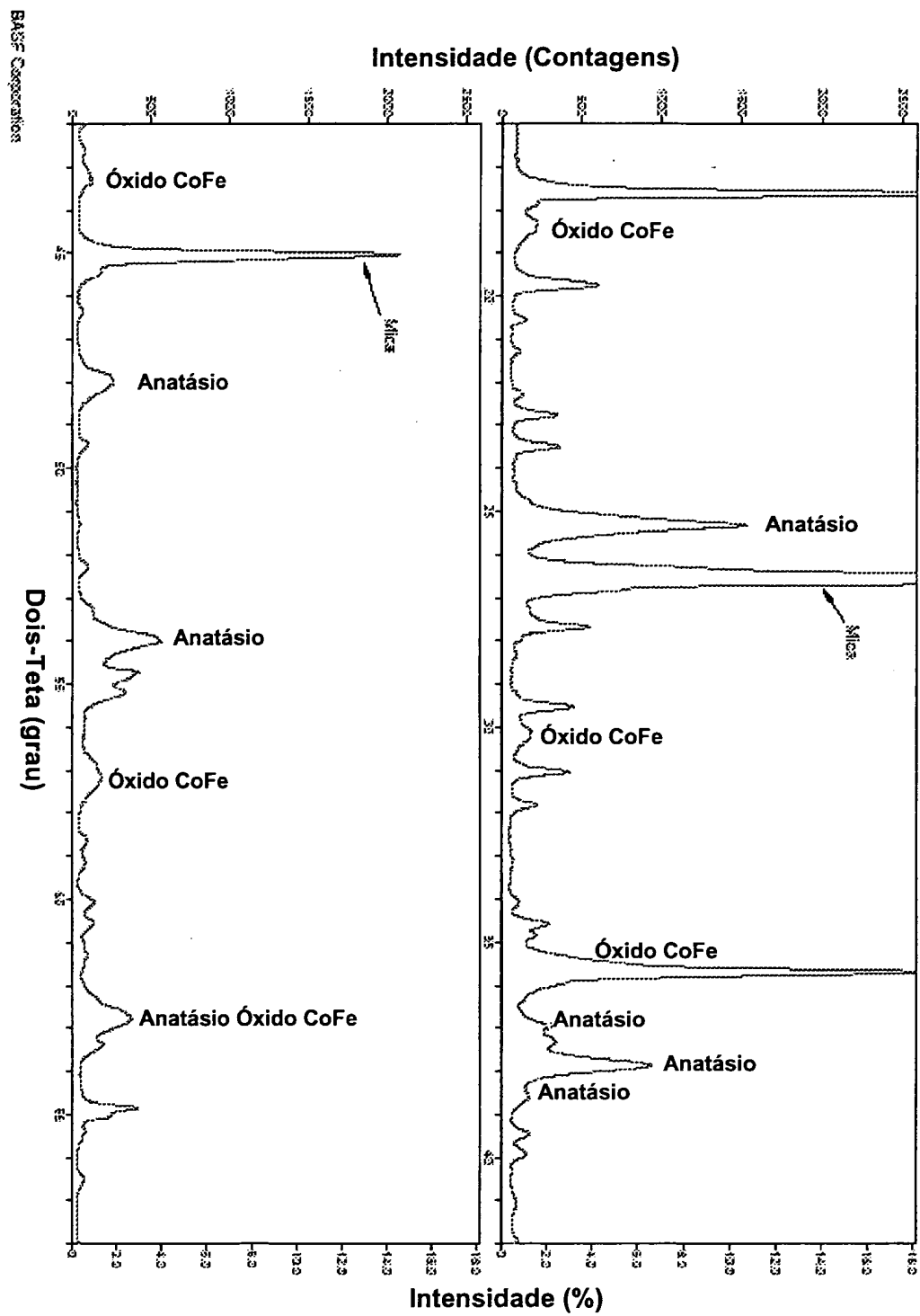


Figura 1

Padrão de XRD para amostra produzida em Exemplo 1

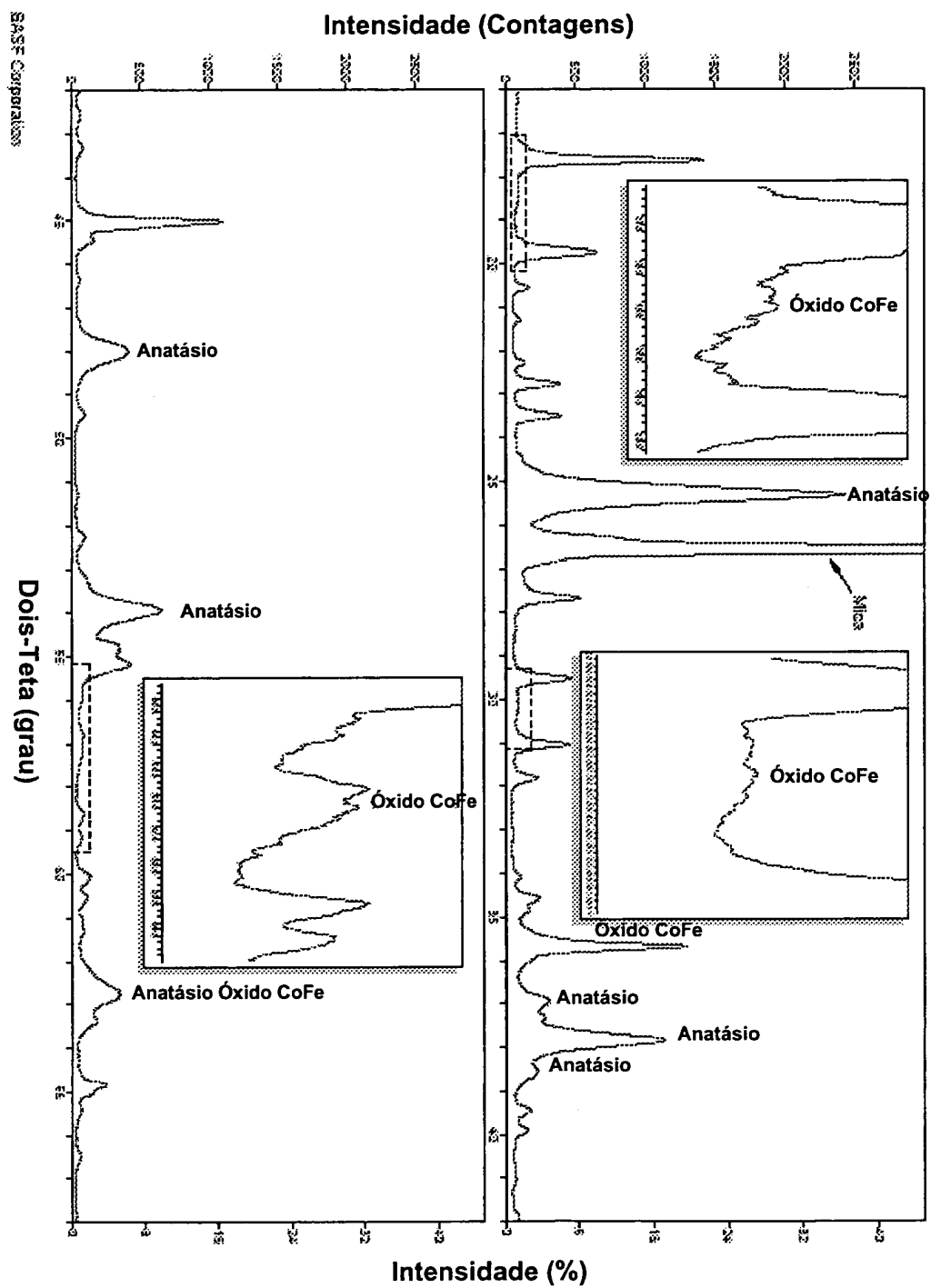
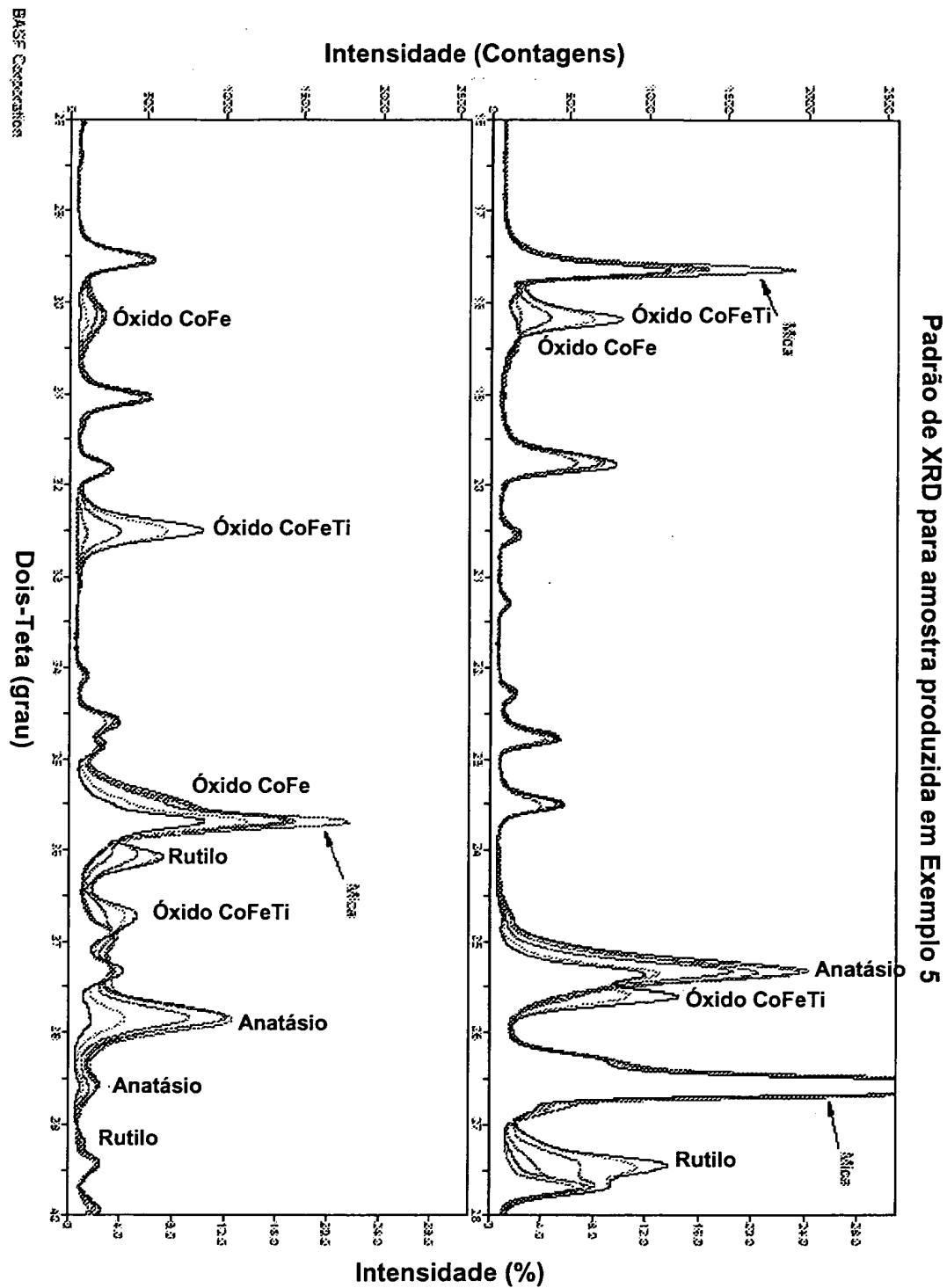
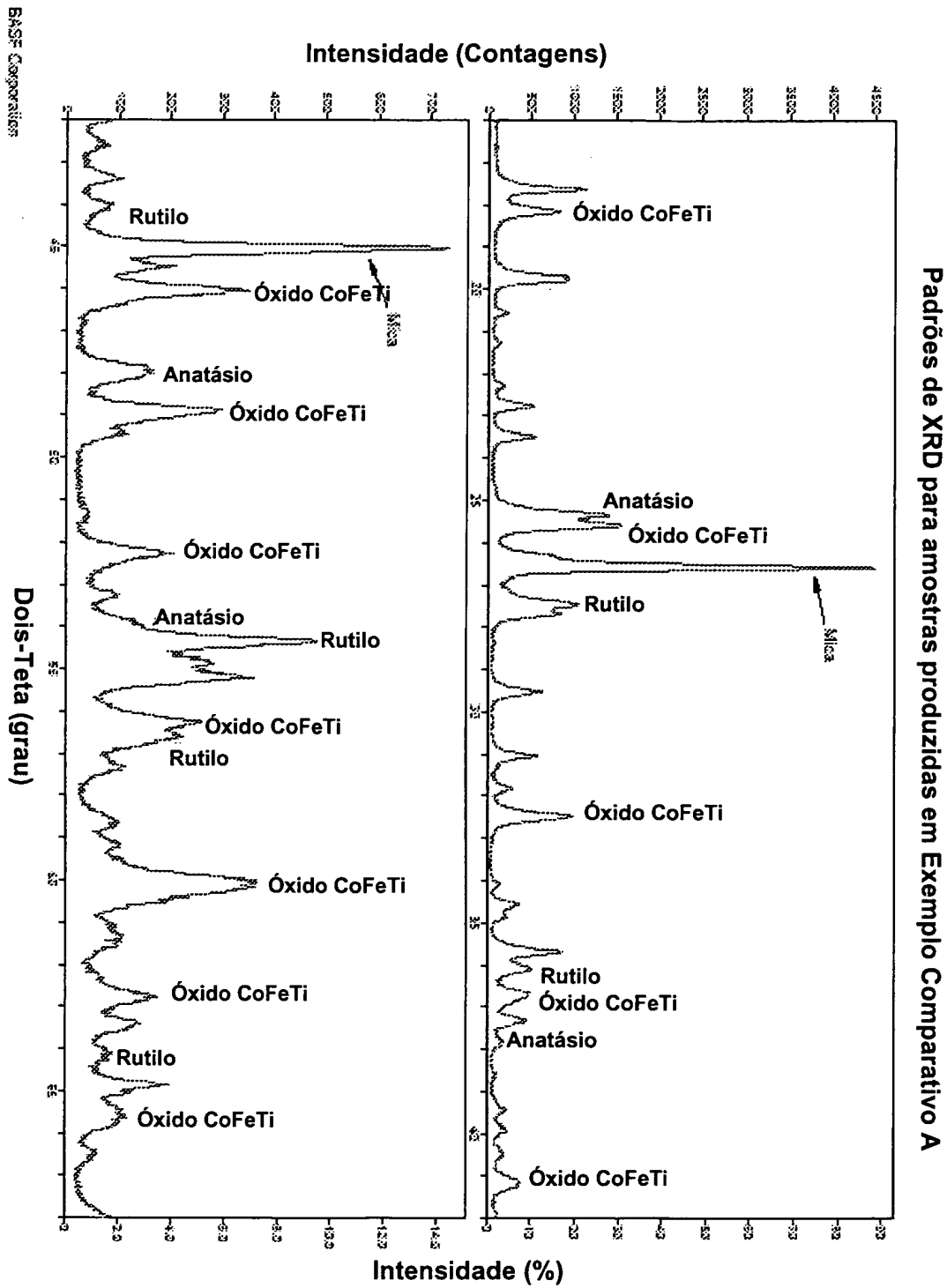


Figura 2

Padrão de XRD para amostra produzida em Exemplo 2





## Figura 4

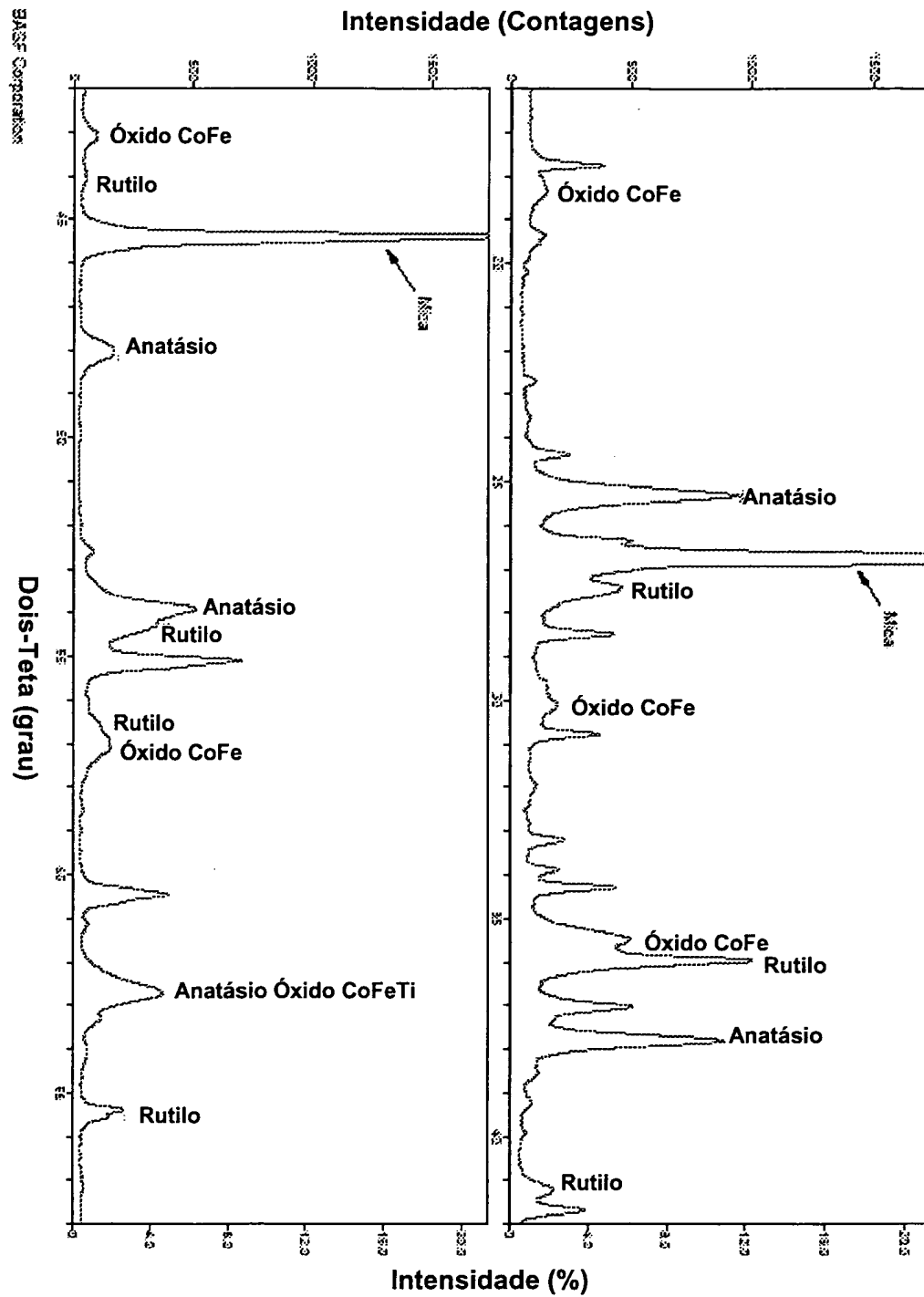
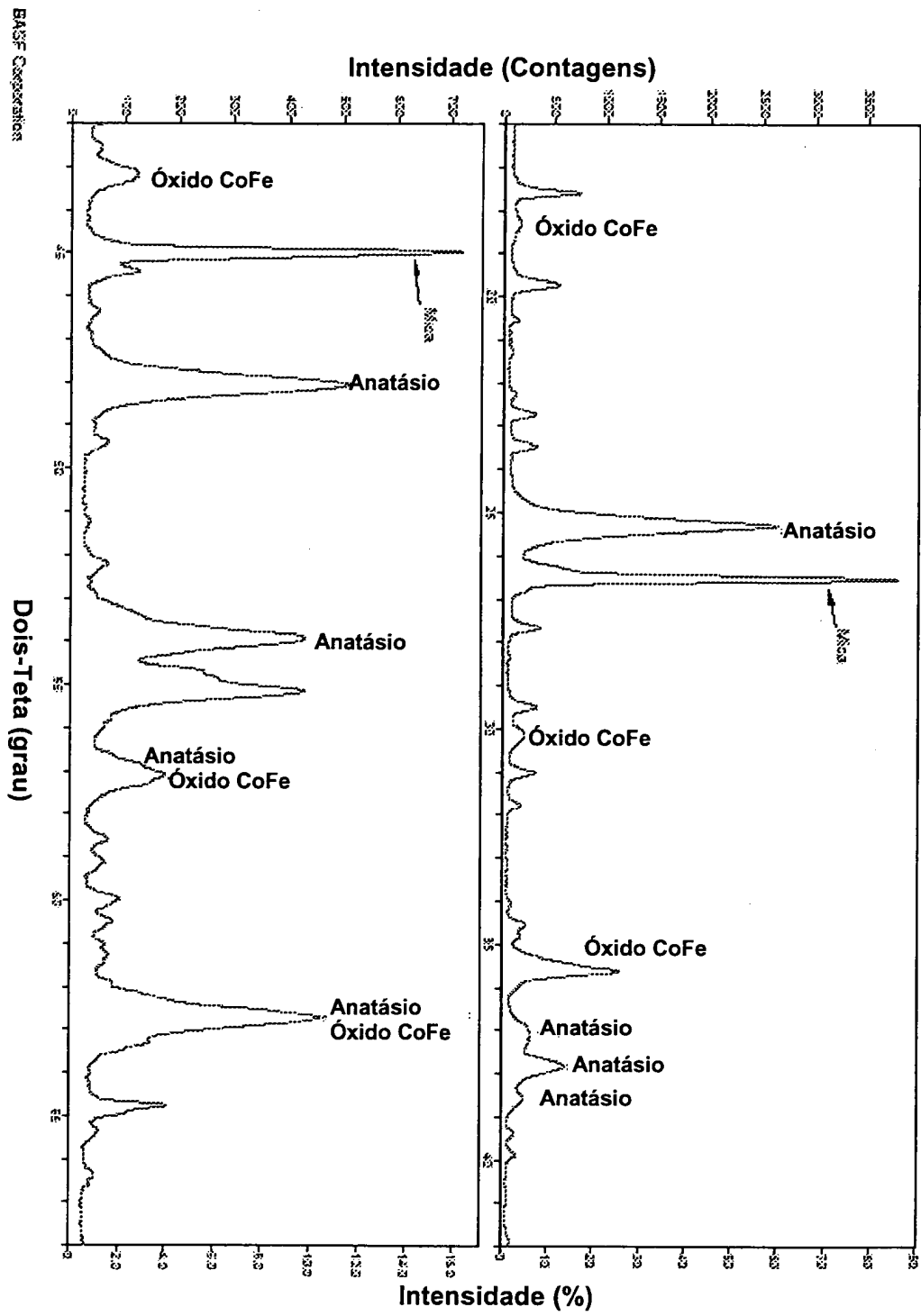


Figura 5

Padrão de XRD para amostra produzida em Exemplo 6

## Figura 6

**Padrão de XRD para amostra produzida em Exemplo 7**



RESUMO

“PIGMENTO DE EFEITO MAGNÉTICO, E, PRODUTO DE EFEITO TRIDIMENSIONAL”

5           Pigmentos magnéticos iridescentes são produzidos pela  
deposição de uma camada de ferrita e uma segunda camada de óxido de metal  
em sucessão sobre um substrato. O substrato pode ser plano e é revestido com  
a ferrita, que é então revestida com a segunda camada de óxido de metal para  
proporcionar efeito de cor interferente. Pelo menos uma das camadas é  
magnética. O pigmento magnético pode ser usado em revestimentos tais como  
10 tintas.