(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 937 084**

(51) Int. CI.:

C09C 1/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2020 PCT/EP2020/060140**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **15.10.2020 WO20208134**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2020 E 20720380 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2022 EP 3887452**

(54) Título: **Mezcla de pigmentos de efecto transparentes a la frecuencia de radar, formulaciones y revestimientos de la misma**

(30) Prioridad:

12.04.2019 EP 19169122

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.03.2023

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

BRENDEL, CAROLIN;
GREIWE, KLAUS;
MAUL, ROBERT;
BEDFORD, OLIVER y
KAUPP, GÜNTER

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 937 084 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 de efecto transparentes a la frecuencia de radar, formulaciones y revestimientos de la misma

La presente invención se refiere a una mezcla de pigmentos de efecto que garantiza una apariencia metálica y una transmisión de ondas de radio suficiente para ser usada en revestimientos radiotransparentes. La invención también se refiere a formulaciones de revestimiento que contienen esta mezcla de pigmentos de efecto para su uso como revestimientos radiotransparentes.

Hoy en día, es estándar común que la mayoría de los revestimientos base para automóviles incluyan pigmentos de efecto, tales como pigmentos metálicos o nacarados. Estos pigmentos similares a plaquetas se orientan de manera paralela con respecto al sustrato de revestimiento. En el caso de las plaquetas metálicas, actúan como pequeños espejos que conducen a un alto brillo metálico, efectos flop (cambio de la luminosidad cuando se observan bajo diferentes ángulos de incidencia de observación) combinados con un extraordinario poder de cubrición. En la mayoría de los casos, los pigmentos metálicos son pigmentos de aluminio que dan lugar a revestimientos metálicos de color plateado. En el caso de los pigmentos nacarados, se producen colores de interferencia y los revestimientos exhiben profundidad óptica.

Desde hace al menos una década, también las piezas de plástico, como los parachoques de automóviles, se pintan esencialmente con los mismos pigmentos de efecto para crear una apariencia óptica uniforme de alta calidad para el observador. Es difícilmente previsible que estos estándares se reduzcan en el futuro. Hoy en día, los grosores de tales revestimientos secos están en la mayoría de los casos por debajo de 15 µm ya que, de lo contrario, los costes son demasiado altos. Además, tales revestimientos deben resistir un alto impacto mecánico según lo previsto. Se deben superar ensayos de adherencia como, por ejemplo, el ensayo de corte transversal según EN ISO 6270-2:2005 o el ensayo de Kärcher.

Para mejorar la seguridad del automóvil, los dispositivos de radar que miden distancias y advierten al conductor si el automóvil se acerca a un objeto cercano se han convertido en un nuevo estándar. Tales dispositivos de radar se pueden proporcionar en varias partes del automóvil, por ejemplo, detrás de la parrilla del radiador, el panel trasero y similares. El desarrollo de automóviles que se conducen de forma autónoma aumentará aún más la necesidad de tener varios sensores sensibles al radar. Para automóviles futuros, se pueden instalar alrededor de 80 sensores en un automóvil que miden distancias y velocidades de otros objetos en todas las direcciones. Con la creciente demanda de sensores de radar, existirá el deseo de ocultar estos sensores colocándolos debajo del parachoques, por ejemplo, para no perturbar la apariencia visual del automóvil.

Sin embargo, es bien sabido que un revestimiento que contiene pigmentos de efecto metálico tales como el aluminio presenta una amortiguación demasiado fuerte de las ondas de radar. Las ondas de radar usadas para los sensores normalmente se encuentran en la banda de frecuencia de 65 a 85 GHz, que corresponde a un intervalo de longitud de onda de alrededor de 4 a 5 mm. Aunque estas longitudes de onda son mucho mayores que el tamaño de los pigmentos de efecto o el grosor del revestimiento, los pigmentos de aluminio inducen una amortiguación que presenta una conductividad eléctrica muy alta en su interior. Los pigmentos de aluminio pueden actuar como una especie de antena y se induce una onda contraelectromagnética que conduce al efecto de atenuación. Se desea que la atenuación sea inferior a 3 decibelios, preferiblemente inferior a 2 decibelios de la intensidad inicial del radar cuando se mide bajo un ángulo de incidencia perpendicular.

Los pigmentos de efecto nacarado no son conductores y se sabe que no amortiguan las ondas electromagnéticas del radar (JP 2004244516 A).

En el documento JP 2009102626 A se propuso revestir un sustrato no conductor tal como una escama de vidrio con una aleación de plata y metales nobles tales como oro o paladio. Estos pigmentos deben tener una baja atenuación de las ondas electromagnéticas de radiofrecuencia. Tales pigmentos serían demasiado caros para sustituir los pigmentos de aluminio existentes.

El documento DE 102009029763 A1 describe un componente de plástico para una carrocería de automóvil que contiene preferiblemente dos revestimientos base, en el que el primer revestimiento contiene pigmentos finos de efecto metálico y el segundo revestimiento contiene pigmentos gruesos de efecto metálico. Tal estructura de revestimiento doble será demasiado cara.

En el documento US 2010/0022696 A1 se describe una mezcla de pigmentos de efecto metálico y de pigmentos nacarados a base de sustratos de mica revestidos de TiO_2 o una mezcla de pigmentos de efecto metálico con escamas de vidrio que exhibían características de atenuación aceptables, cuando los pigmentos metálicos tenían ciertas distancias medias entre ellos. Sin embargo, no se describe si las propiedades ópticas de las películas revestidas resultantes se aproximan a las de los revestimientos metálicos puros. Además, no se cumplen las exigencias de los revestimientos modernos.

El documento WO 2005/111152 A1 describe mezclas de pigmentos nacarados y pigmentos de efecto metálico. Sin embargo, los pigmentos nacarados no son pigmentos nacarados plateados, y el problema de la transparencia al radar no se menciona en absoluto. Además, en este documento solo se usan escamas metalizadas al vacío como pigmentos

metálicos.

Es un objetivo de la presente invención proporcionar pigmentos de efecto que se puedan usar para revestimientos que tengan sustancialmente las mismas propiedades ópticas con respecto al brillo, decoloración y poder de cubrición de los revestimientos metálicos existentes y que tengan una atenuación de radar aceptable. Además, los grosores de tales revestimientos no deben exceder más del 10% de los grosores comunes actuales y que cumplan las exigencias de estabilidad mecánica.

Otro objetivo es proporcionar formulaciones de revestimiento adecuadas.

Además, los pigmentos de efecto deberían emplearse preferiblemente en formulaciones de revestimiento a base de agua.

Otro objetivo es proporcionar una película revestida transparente a las ondas de radio, preferiblemente sobre un sustrato de plástico, con las propiedades mencionadas anteriormente.

El objetivo se soluciona proporcionando una mezcla de pigmentos de efecto que comprende pigmentos de efecto de aluminio similares a plaquetas obtenidos por trituración de granalla de aluminio o aleación a base de aluminio y pigmentos nacarados plateados, en la que los pigmentos nacarados plateados se toman del grupo que consiste en:

a) pigmentos nacarados que comprenden un sustrato transparente que está revestido con una capa de alto índice de refracción con n > 1.8, que comprende o consiste en un óxido de hierro con iones Fe(II),

b) pigmentos nacarados que comprenden un sustrato transparente que está revestido con una capa de alto índice de refracción con n > 1.8, que comprende o consiste en subóxido de titanio o un pigmento nacarado que comprende un sustrato con una capa de alto índice de refracción con n > 1.8, que comprende o consiste en un subóxido de titanio que está opcionalmente revestido con una capa de alto índice de refracción con n > 1.8,

c) pigmentos nacarados que comprenden un sustrato transparente que está revestido con una capa de alto índice de refracción con n > 1.8, que comprende o consiste en oxinitruro de titanio,

d) pigmentos nacarados que comprenden un sustrato transparente que está revestido con una capa que comprende carbono, en el que el carbono está encerrado en forma de partículas en otra capa de óxido metálico o se forma como una capa individual separada,

e) un sustrato transparente revestido con una primera capa que comprende o consiste en una mezcla de los óxidos de titanio, hierro y al menos uno de cobalto y cromo y una segunda capa sobre la primera capa, en el que la segunda capa comprende un óxido de titanio,

y mezclas o combinaciones de los pigmentos nacarados a) a e) o pigmentos nacarados con mezclas o combinaciones de las diversas capas de revestimiento mencionadas en los pigmentos nacarados a) a e),

en la que la relación en peso del pigmento nacarado al pigmento de efecto de aluminio está en un intervalo de 0.4 a 5.0.

Otras realizaciones preferidas de esta mezcla de pigmentos de efecto se describen en las reivindicaciones 2 a 12.

El objetivo de la invención se proporciona además mediante una formulación de revestimiento que contiene la mezcla de pigmentos de efecto (reivindicación 13).

Descripción detallada:

Pigmentos de efecto de aluminio:

Los pigmentos de efecto de aluminio similares a plaquetas se obtienen mediante la molienda de granalla de aluminio o de aleaciones a base de aluminio. La etapa de molienda se realiza típicamente en molinos de bolas según el conocido procedimiento de Hall usando un disolvente como aguarrás, nafta disolvente o isopropanol y como coadyuvantes de molienda ácidos grasos tales como ácido palmitínico, ácido esteárico, ácido oleico o mezclas de los mismos.

La distribución de tamaño de partícula se mide por granulometría de dispersión láser usando un aparato Helos/BR Multirange (Sympatec) según las indicaciones del fabricante y de acuerdo con la norma ISO 13320-1. Los pigmentos de efecto de aluminio se disuelven en isopropanol con agitación antes de medir la distribución de tamaño de partícula. La función de tamaño de partícula se calcula en la aproximación de Fraunhofer como una distribución de frecuencia acumulada ponderada por volumen de esferas equivalentes. El valor de la mediana d_{50} quiere decir que el 50% de las partículas medidas están por debajo de este valor (en una distribución promediada por volumen). El valor d_{90} quiere decir que el 90% de las partículas medidas están por debajo de este valor (en una distribución promediada por volumen) y es una indicación de partículas gruesas en la distribución de tamaño.

Los pigmentos de efecto de aluminio similares a plaquetas tienen preferiblemente un d_{50} en un intervalo de 9 a 30 µm y más preferiblemente en un intervalo de 12 a 27 µm. Por debajo de un d_{50} de 9 µm, el aspecto metálico, especialmente

el flop, es demasiado bajo. Por encima de 30 µm, la estructura de la capa de revestimiento que incluye los pigmentos de aluminio, se vuelve visible para el observador. Especialmente en revestimientos para automóviles, este es un efecto indeseable.

Preferiblemente, los pigmentos de efecto de aluminio similares a plaquetas tienen un d_{90} en un intervalo de 18 a 45 µm y más preferiblemente en un intervalo de 20 a 42 µm. Por encima de un d_{90} de 45 µm pueden existir algunas restricciones con respecto a las especificaciones de tamizado de las empresas de revestimiento.

En otras realizaciones, los pigmentos de efecto de aluminio similares a plaquetas de la mezcla de pigmentos de efecto comprenden una mezcla de pigmentos de efecto de aluminio más finos y más gruesos. Los pigmentos de efecto de aluminio "más finos" añaden un mejor poder de cubrición, mientras que los pigmentos de efecto de aluminio "más gruesos" contribuyen a un alto flop y brillo. Los pigmentos de efecto de aluminio más finos de dicha mezcla suelen tener un d_{50} en un intervalo de 9 a 13 µm y los pigmentos de efecto de aluminio más gruesos suelen tener un d_{50} en un intervalo de 18 a 26 µm. Por supuesto, los valores característicos de d_{50} o d_{90} de la distribución de tamaño total de tal mezcla cambian según las características de las dos distribuciones de tamaño individuales y la proporción de los dos pigmentos de efecto de aluminio. En este caso, pueden ser posibles distribuciones de tamaño de partícula bimodales.

El grosor medio se ha calculado a partir de medidas de tamaño realizadas con un aparato Sysmex 3000S (FPIA). Aquí se inicia un flujo controlado de partículas de pigmento dispersas a través de una celda de medida de flujo. Las partículas similares a plaquetas se orientan paralelas a una ventana adecuada para mediciones ópticas. Todas las partículas se "fotografían" mediante una cámara CCD y se determinan las áreas de todas las partículas. En un modelo simple, los pigmentos de aluminio tienen una masa conocida m_p pesada y una densidad conocida ρ de 2.5 g/cm^3 para escamas de aluminio y todas las áreas medidas de las partículas se pueden sumar para un área total (en µm^2):

$$A = \sum_i A_i \qquad \text{(I)}$$

El grosor medio h_m en nm que se calcula con la fórmula:

$$h_m = \frac{m_p \, 10{,}000}{\rho \, A} \qquad \text{(II)}$$

Este grosor h_m es un grosor ponderado por área. Los pigmentos de efecto de aluminio similares a plaquetas tienen preferiblemente un grosor medio h_m en un intervalo de 80 a 500 nm y más preferiblemente en un intervalo de 140 a 400 nm.

Por debajo de 80 nm, los pigmentos de aluminio se vuelven demasiado delgados y puede producirse una desorientación por parte de los pigmentos nacarados de la mezcla de pigmentos de efecto o de los pigmentos nacarados adicionales.

Por encima de 500 nm, el poder de cubrición de los pigmentos de efecto metálico es demasiado bajo.

En realizaciones preferidas, el pigmento de efecto de aluminio similar a plaquetas se reviste con un revestimiento anticorrosivo que consiste en aditivos adsorbidos a base de ácidos fosfónicos o ésteres fosfóricos, un óxido metálico, un polímero o mezclas o combinaciones de los mismos. Tales pigmentos de aluminio pasivado se usan en revestimientos a base de agua para evitar la degradación de las escamas de aluminio por el ataque del agua bajo la formación de hidrógeno gaseoso.

Sin embargo, sorprendentemente se encontró que un revestimiento de pasivación también puede disminuir la atenuación no deseada de las ondas de radio. Por lo tanto, cuando se usan tales pigmentos de aluminio pasivado con pigmentos nacarados adecuados, se desarrolla un efecto sinérgico con respecto a la disminución de la atenuación de las ondas de radio.

Lo más preferido es que el revestimiento de pasivación sea un óxido metálico. Un "óxido metálico" en este caso puede significar un óxido metálico puro pero también incluye un hidróxido metálico o un oxihidrato metálico o cualquier mezcla de los mismos. Preferiblemente, el óxido metálico se selecciona del grupo que consiste en SiO_2, óxido de Ce, óxido de Mo, óxido de V, óxido de Cr y mezclas o combinaciones de los mismos. Por combinaciones se entiende el orden en el que los óxidos metálicos se revisten sobre el sustrato de aluminio. Los más preferidos son SiO_2, óxido de Mo y cualquier mezcla o combinación de los mismos y muy preferido es SiO_2.

Ejemplos de tales pigmentos de aluminio disponibles comercialmente son Hydrolan® (Eckart GmbH), o Emeral® (Toyo Aluminium K.K., Japón).

El revestimiento de pasivación no modifica o modifica muy poco las propiedades ópticas del pigmento de efecto de aluminio. En particular, no añade ningún color al pigmento de efecto de aluminio plateado.

En todas las realizaciones en las que la capa de pasivación está formada por un revestimiento de óxido metálico, el revestimiento de óxido metálico más externo se modifica preferiblemente adicionalmente con un silano, aluminato, titanato o circonato organofuncional y lo más preferiblemente con un silano organofuncional. Estos llamados "agentes

de acoplamiento" permiten formar un enlace químico con un aglutinante de un barniz o una pintura en un lado y conectarse químicamente a la superficie del pigmento de efecto metálico. Estos grupos organofuncionales también pueden denominarse grupos de acoplamiento o grupos de unión funcional y se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en hidroxilo, amino, acrilo, metacrilo, vinilo, epoxi, isocianato, ciano y mezclas de los mismos.

Los silanos organofuncionales, usados preferiblemente como agentes de acoplamiento, que contienen grupos funcionales adecuados, están disponibles comercialmente y son producidos, por ejemplo, por Evonik y vendidos bajo el nombre comercial "Dynasylan". Se pueden obtener otros productos de Momentive (silanos Silquest) o de Wacker, por ejemplo, silanos estándar del grupo de productos GENIOSIL. Los ejemplos de estos silanos organofuncionales son 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (Dynasylan MEMO, Silquest A-174NT), viniltri(m)etoxisilano (Dynasylan VTMO y VTEO respectivamente, Silquest A-151 y A-171 respectivamente), metiltri(m)etoxisilano (Dynasylan MTMS y MTES respectivamente), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (Dynasylan MTMO; Silquest A-189), 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (Dynasylan GLYMO, Silquest A-187), tris[3-(trimetoxisilil)propil]isocianurato (Silquest Y-11597), bis[3-(trietoxisilil)propil)]tetrasulfuro (Silquest A-1289), bis[3-(trietoxisilil)propildisulfuro (Silquest A-1589), beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano (Silquest A-186), bis(trietoxisilil)etano (Silquest Y-9805), gamma-isocianatopropiltrimetoxisilano (Silquest A-Link 35, GENIOSIL GF40), metacriloximetiltri(m)etoxisilano (GENIOSIL XL 33, XL 36), (metacriloximetil)(m)etildimetoxisilano (GENIOSIL XL 32, XL 34), (isocianatometil)metildimetoxisilano, (isocianatometil)trimetoxisilano, anhídrido 3-(trietoxisilil)propilsuccínico (GEN10SIL GF 20), (metacriloximetil)metildietoxisilano, 2-acriloxietilmetildimetoxisilano, 2-metacriloxietiltrimetoxisilano, 3-acriloxipropilmetildimetoxisilano, 2-acriloxietiltrimetoxisilano, 2-methacriloxietiltrietoxisilano, 3-acriloxipropiltrimetoxisilano, 3-acriloxipropiltripropoxisilano, 3-metacriloxipropiltrietoxisilano, 3-metacriloxipropiltriacetoxisilano, 3-metacriloxipropilmetildimetoxisilano, viniltriclorosilano, viniltrimetoxisilano (GENIOSIL XL 10), viniltris(2-metoxietoxi)silano (GENIOSIL GF 58), viniltriacetoxisilano o mezclas de los mismos.

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

Además, se pueden usar prehidrolizados acuosos, por ejemplo disponibles comercialmente de Evonik. Estos incluyen, entre otros, aminosiloxano acuoso (Dynasylan Hydrosil 1151), siloxano amino/alquilfuncional acuoso (Dynasylan Hydrosil 2627 o 2909), siloxano diaminofuncional acuoso (Dynasylan Hydrosil 2776), siloxano epoxifuncional acuoso (Dynasylan Hydrosil 2926), oligosiloxano amino/alquilfuncional (Dynasylan 1146), oligosiloxano vinilo/alquilfuncional (Dynasylan 6598), vinilsilano oligomérico (Dynasylan 6490) o silano con funcionalidad alquilo de cadena corta oligomérico (Dynasylan 9896).

En una realización preferida, la mezcla de silano organofuncional contiene, además de al menos un silano sin un grupo de unión funcional, al menos un silano aminofuncional. La función amino es un grupo funcional que puede entrar en una o más interacciones químicas con la mayoría de los grupos presentes en los aglutinantes. Esto puede implicar un enlace covalente, tal como, p. ej., con funciones isocianato o carboxilato del aglutinante, o enlaces de puente de hidrógeno tales como funciones OH o COOR o también interacciones iónicas. Por lo tanto, una función amino es muy adecuada para el propósito de unir químicamente el pigmento a varios aglutinantes.

Para esto se usan preferiblemente los siguientes compuestos: 3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasylan AMMO; Silquest A-1110), 3-aminopropiltrietoxisilano (Dynasylan AMEO), [3-(2-aminoetil)-aminopropil]trimetoxisilano (Dynasylan DAMO, Silquest A-1120), [3-(2-aminoetil)-aminopropil]trietoxisilano, trimetoxisilano triaminofuncional (Silquest A-1130), bis-(gamma-trimetoxisililpropil)amina (Silquest A-1170), N-etil-gamma-aminoisobutiltrimetoxisilano (Silquest A-Link 15), N-fenil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano (Silquest Y-9669), 4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxisilano (Silquest A-1637), N-ciclohexilaminometilmetildietoxisilano (GENIOSIL XL 924), N-ciclohexilaminometiltrietoxisilano (GENIOSIL XL 926)), N-fenilaminometiltrimetoxisilano (GENIOSIL XL 973) o mezclas de los mismos.

En otra realización preferida, el silano sin un grupo de unión funcional es un alquilsilano. El alquilsilano tiene preferiblemente la fórmula $R_{(4-z)}Si(X)_2$. En esta fórmula, z es un número entero de 1 a 3, R es una cadena de alquilo ramificado o no ramificado, sustituido o no sustituido, de 10 a 22 átomos de C, y X es un grupo halógeno y/o alcoxi. Los alquilsilanos preferidos son aquellos con cadenas de alquilo de al menos 12 átomos de carbono.

Los pigmentos de efecto de aluminio tratados con este tipo de revestimientos posteriores se describen en los documentos EP 1084198 B2 y EP 3080209 B1.

Pigmentos nacarados de la mezcla de pigmentos de efecto:

Los pigmentos nacarados usados en la mezcla de pigmentos de efecto son pigmentos nacarados plateados con propiedades ópticas que reflejan un aspecto metálico. Los pigmentos nacarados suelen tener propiedades ópticas

tales que el color resultante en reflexión es esencialmente un tono plateado neutro o un tono ligeramente coloreado y en tonos grises en absorción a antracita. Con respecto a los pigmentos nacarados, el tono de color "antracita" también se denomina a menudo "negro". En esta invención, la expresión "pigmentos nacarados plateados" se usa para pigmentos nacarados que tienen una combinación de colores de reflexión de plata neutra o ligeramente coloreada y un color de absorción de gris a antracita que proporciona una característica de tipo metálico.

Las propiedades ópticas de los pigmentos nacarados plateados utilizables para la mezcla de pigmentos de efecto pueden evaluarse aplicando una laca incolora (preferiblemente farblos ZM 26-3025 de BASF) con una altura de pigmentación del 10% en peso del pigmento nacarado usando una cuchilla rascadora de 100 µm sobre papel cartulina negro/blanco. El contenido total de componentes no volátiles en la laca debe ser del 30% en peso. Las propiedades ópticas de las aplicaciones secas se miden con un instrumento BYK-Mac.

Preferiblemente, el croma $C^*_{15°}$ de tal aplicación de los pigmentos nacarados plateados medido sobre fondo negro es ≤ 15, más preferiblemente ≤ 14 y lo más preferiblemente ≤ 10.

El poder de cubrición del pigmento nacarado plateado en dichas aplicaciones se puede definir como la relación de los valores $L^*_{75°,\ negro}/L^*_{75°,\ blanco}$ medidos sobre el fondo negro a blanco, respectivamente. Esta relación es preferiblemente superior al 70%.

Este alto poder de cubrición se logra principalmente por la capa absorbente de los pigmentos nacarados.

La luminosidad está representada por el valor L^*_{15} que está cerca del ángulo de reflexión y preferiblemente este valor medido en las aplicaciones sobre fondo negro es superior a 90 y más preferiblemente superior a 100 para los pigmentos nacarados de la mezcla de pigmentos de efecto.

En una primera realización preferida a) los pigmentos nacarados plateados usados en la mezcla de pigmentos de efecto son pigmentos nacarados que comprenden un sustrato transparente que está revestido con una capa de alto índice de refracción con n > 1.8, que comprende o consiste en un óxido de hierro con iones Fe (II).

En una realización preferida, el pigmento nacarado plateado a) tiene un revestimiento que comprende una capa de óxido metálico que comprende Ti y Fe, en la que el hierro es principalmente iones Fe (II), que es preferiblemente una capa de ilmenita ($FeTiO_3$) o una capa de magnetita (Fe_3O_4) o mezclas de las mismas.

En otra realización preferida, el pigmento nacarado tiene un revestimiento que comprende una primera capa de TiO_2 seguida de una capa de óxido metálico que contiene iones Fe(II), preferiblemente de ilmenita. Los pigmentos nacarados con un revestimiento compuesto por una ilmenita homogéneamente distribuida ($FeTiO_3$) han sido descritos en el documento EP 1620511 A2. Los pigmentos nacarados con un revestimiento que comprende primero una capa de TiO_2 seguida de una capa de ilmenita distribuida de forma heterogénea se han descrito en el documento WO 2012/130776 A1.

Otros ejemplos de tales pigmentos nacarados se describen en los documentos EP 246523 A2, EP 3119840 A1 (con un sustrato de Al_2O_3) o EP 681009 A2 (con un revestimiento adicional de alto índice de refracción). Los pigmentos nacarados con una sola capa de ilmenita sobre sustrato de plaquetas de TiO_2 se han descrito en el documento WO 1997/043348 A1. Los grosores de las capas descritas en estos documentos deben reducirse para lograr los pigmentos nacarados con tonalidades plateadas a grises en reflexión como se demanda en la mezcla de pigmentos de efecto.

En realizaciones preferidas adicionales, el pigmento nacarado plateado comprende la siguiente estructura:

(i) un sustrato sintético transparente en forma de plaquetas,

(ii) una capa de óxido de titanio, seguida de

(iii) una capa de óxido metálico que comprende iones Ti y Fe, en la que los iones Fe son principalmente iones Fe(II).

En otra realización preferida, el pigmento nacarado plateado tiene una capa de ilmenita ($FeTiO_3$).

En otras realizaciones preferidas, el pigmento nacarado tiene un contenido de óxido de hierro (III) de menos del 0.5% en peso, basado en el peso total del pigmento. Todas las demás cantidades de iones Fe en los óxidos de hierro se encuentran en el estado de oxidación de Fe(II) reducido.

Una mayor cantidad de iones Fe(III) restantes conduciría a un color de absorción parduzco no deseado.

Las cantidades de Fe(II) o Fe(III) se pueden determinar con espectroscopía Mößbauer o con análisis XPS, posiblemente combinado con perfiles de abrasión iónica.

En realizaciones adicionales, la cantidad total de compuestos de hierro, calculada como hierro elemental, en el pigmento nacarado plateado según la invención es inferior al 5.0% en peso, preferiblemente en un intervalo de 1% en peso a 4.3% en peso, particularmente preferiblemente en un intervalo de 1.4% en peso a 2.9% en peso y de forma muy especialmente preferida en un intervalo de 1.5% en peso a 2.3% en peso, referido en cada caso al peso total del

pigmento nacarado.

Con cantidades tan bajas de Fe, se puede desarrollar bien un color plateado. Cantidades superiores al 5% en peso conducen a pigmentos nacarados con un color de absorción demasiado fuerte.

En otras realizaciones preferidas, el pigmento nacarado de tipo a) tiene una relación en peso de hierro/titanio en función del revestimiento, de acuerdo con la fórmula (III):

$$\frac{\text{Contenido de hierro (\% en peso)}}{\text{Contenido de titanio (\% en peso)}} \times \text{Fracción del revestimiento (\% en peso)} \qquad \text{(III)}$$

está en un intervalo de 1 a 8. Aquí, "contenido de hierro" representa la cantidad de compuestos de hierro, calculados como hierro elemental, y "contenido de titanio" representa la cantidad de compuestos de titanio, calculados como titanio elemental, en cada caso en el pigmento nacarado y basado en el peso total del pigmento nacarado, y en la que la "fracción del revestimiento (% en peso)" representa la fracción en peso, basada en el peso total del pigmento nacarado, del revestimiento total aplicado al sustrato. Preferiblemente este parámetro se encuentra en un intervalo de 2 a 7.5, de forma especialmente preferente en un intervalo de 2.5 a 7, y de forma muy especialmente preferente en un intervalo de 3 a 6.

Este parámetro asegura especialmente que el pigmento nacarado tenga un color plateado como se demanda en la mezcla de pigmentos de efecto.

En otra realización b) los pigmentos nacarados plateados comprenden un sustrato transparente que está revestido con una capa de alto índice de refracción con n > 1.8 que comprende o consiste en un subóxido de titanio o un sustrato con una capa de un alto índice de refracción n > 1.8 que comprende o que consiste en un subóxido de titanio que se reviste opcionalmente con una capa de alto índice de refracción con n > 1.8.

La capa de revestimiento de alta refracción con n > 1.8 del segundo tipo de pigmento está hecha de un material diferente al subóxido de titanio del sustrato y es preferiblemente TiO_2.

La capa de subóxido de titanio revestida o el sustrato de subóxido de titanio indican óxidos de titanio en los que el número de oxidación formal del titanio es inferior a 4. Pueden representarse mediante la fórmula:

$$Ti_nO_{2n-1} \qquad \text{(IV)}$$

en la que n es un número entero de 1 a 100, preferiblemente n = 1 a 10. Los ejemplos típicos de tales compuestos son TiO, Ti_2O_3, Ti_3O_5, Ti_4O_7. También pueden incluirse mezclas de cualquiera de dichas especies.

En realizaciones adicionales, el contenido de subóxido de titanio puede ser inferior al 5% en función del pigmento total y el componente principal de dicho subóxido de titanio es Ti_2O_3.

Un ejemplo de un pigmento nacarado comercialmente disponible con subóxido de titanio es Iriodin® 9605 (Merck).

En otra realización c) los pigmentos nacarados plateados comprenden un sustrato transparente que está revestido con una capa de alto índice de refracción con n > 1.8, que comprende o consiste en oxinitruro de titanio.

Los oxinitruros de titanio se pueden expresar mediante la fórmula general:

$$Ti_xN_yO_z \qquad \text{(V)}$$

en la que x es de 0.2 a 0.6, y es de 0.05 a 0.6 y z es de 0.1 a 0.9, que comprende una disolución sólida de nitrógeno en monóxido de titanio.

Tales pigmentos nacarados se han descrito en el documento US 4,623,396 A. Se han descrito pigmentos nacarados de color azul intenso o con un difuminado azulado en el documento EP 332071 A1 o en el documento EP 735115 A1. Aquí una primera capa de TiO_2 se reduce con amoníaco a temperaturas en el intervalo de 750ºC a 850ºC. Si el grosor óptico de la capa de TiO_2 depositada en una primera etapa está en el intervalo de 50 a 100 nm se obtienen pigmentos de efecto plateado.

En el documento EP 842229 B1 se describen pigmentos nacarados en los que un sustrato de TiO_2 similar a plaquetas se forma primero por solidificación de una disolución acuosa hidrolizable de un compuesto de titanio en una banda sin fin. Estos sustratos se pueden revestir con más TiO_2 u otros óxidos metálicos y se calcina en condiciones reductoras.

Los ejemplos de tales pigmentos nacarados son Paliocrom Blausilber L6000 y L6001, que han sido fabricados anteriormente por BASF Colors y Effects GmbH.

En una realización adicional d) el pigmento nacarado de la mezcla de pigmentos de efecto comprende un sustrato

transparente que está revestido con una capa que comprende carbono, en la que el carbono está encerrado en forma de partículas en otra capa de óxido metálico o está en forma de una capa individual separada sobre al menos una capa de alto índice de refracción.

En el documento DE 4227082 A1 se describieron pigmentos nacarados, en el que los sustratos nacarados o pigmentos nacarados revestidos de TiO_2 se revistieron con silanos organofuncionales y se calcinaron o pirolizaron en atmósfera de gas inerte dando un pigmento nacarado que contenía carbono en matriz de sílice y que tenía un color más oscuro. Se describieron pigmentos nacarados similares en el documento DE 4227082 A1.

En el documento EP 3230384 se describió un pigmento nacarado con apariencia plateada metálica en el que sobre un revestimiento de alto índice de refracción como TiO_2 se reviste una capa de carbono puro muy delgada mediante un aparato de lecho fluidizado.

En una realización adicional e) el pigmento nacarado de la mezcla de pigmentos de efecto comprende una plaqueta de sustrato transparente revestida con una primera capa que comprende o consiste en una mezcla de óxidos de titanio, hierro y al menos uno de cobalto y cromo y una segunda capa sobre la primera capa, en la que la segunda capa comprende un óxido de titanio.

Tales pigmentos nacarados tienen un color de absorción negro y se describen en los documentos US 6361593 B2 y US 6290766 B1.

Los productos disponibles en el mercado son Vegetable Black Olive (BASF Colors and Effects).

En realizaciones adicionales, se pueden usar mezclas o combinaciones de los pigmentos nacarados a) a e) o pigmentos nacarados con mezclas o combinaciones de las diversas capas de revestimiento mencionadas en los pigmentos nacarados a) a e).

Por ejemplo, se pueden usar pigmentos nacarados que comprenden un revestimiento de mezclas o combinaciones de subóxido de titanio y oxinitruro de titanio.

En realizaciones preferidas, los pigmentos nacarados plateados se toman del siguiente grupo:

a) pigmentos nacarados de tipo a), en los que el pigmento nacarado tiene un revestimiento que comprende una capa de óxido metálico que comprende iones Ti y Fe, en los que los iones Fe son principalmente iones Fe(II), que es preferiblemente una capa de ilmenita ($FeTiO_3$), magnetita (Fe_5O_4) o mezclas de los mismos

b) pigmentos nacarados de tipo b), en los que el subóxido de titanio se puede representar por la fórmula

$$Ti_nO_{2n-1} \qquad (IV)$$

en la que n en un número entero de 1 a 10, o

c) pigmentos nacarados de tipo c), en los que el oxinitruro de titanio se puede representar por la fórmula

$$Ti_xN_yO_z \qquad (V)$$

en la que x es de 0.2 a 0.6, y es de 0.05 a 0.6 y z es de 0.1 a 0.9, que comprende una disolución sólida de nitrógeno en monóxido de titanio,

y mezclas o combinaciones de los pigmentos nacarados a) a c) o pigmentos nacarados con mezclas o combinaciones de las diversas capas de revestimiento mencionadas en los pigmentos nacarados a) a c).

Los sustratos transparentes usados para todo tipo de pigmentos nacarados suelen ser mica natural o sintética, escamas de vidrio, escamas de SiO_2, escamas de Al_2O_3 o mezclas de los mismos. Los sustratos preferidos son escamas de vidrio o mica sintética, ya que estos sustratos proporcionan pigmentos nacarados con tonos de color plateado puro y alto brillo.

Las capas de alto índice de refracción de los pigmentos nacarados plateados del tipo a), b) o c) tienen preferiblemente un índice de refracción $n > 2.0$ y más preferiblemente $n > 2.3$.

En realizaciones preferidas, los pigmentos nacarados plateados según la invención pueden estar provistos de al menos una capa protectora externa. Esta capa protectora mejora aún más la estabilidad a la luz, la estabilidad a la intemperie y/o la estabilidad química del pigmento nacarado. Especialmente la fotoactividad de cualquier capa de TiO_2 y la destrucción concomitante de resinas orgánicas en los revestimientos se puede reducir efectivamente mediante estas capas protectoras.

La capa protectora externa de los pigmentos de color plata según la invención puede comprender, o preferiblemente consistir en, una o dos capas de óxido metálico y/o capas de hidróxido metálico y/o capas de oxihidrato metálico de los elementos Si, Al, Zr o Ce. En una variante, una capa de óxido de silicio, preferiblemente capa de SiO_2, se aplica como capa de óxido metálico más externa. Después de esta capa protectora, se pueden revestir agentes de

acoplamiento organofuncionales sobre la capa protectora más externa como se describe anteriormente en la sección que trata sobre los pigmentos de efecto de aluminio. En principio, el mismo tipo de agentes de acoplamiento organofuncionales también se puede usar para los pigmentos nacarados plateados.

Tal capa protectora externa resistente a la intemperie se describe en los documentos EP 0 888 410 B1, EP 0 632 109 A1, EP 1727864 B1, EP 1 682 622 B1, EP 2691478 B1 o EP 2904052 B1, por ejemplo.

Mezcla de pigmentos de efecto:

La relación en peso del pigmento nacarado plateado al pigmento de efecto de aluminio está en un intervalo de 0.4 a 5.0, preferiblemente en un intervalo de 0.5 a 4.2, más preferiblemente en un intervalo de 1.0 a 4.0 y lo más preferiblemente en un intervalo de 2.5 a 3.5.

Por debajo de una relación de 0.4, la atenuación de las ondas de radar seguirá siendo demasiado fuerte. Por encima de una relación de 5.0, la mezcla de pigmentos de efecto no tendrá suficiente poder de cubrición y el carácter metálico de sus revestimientos disminuye.

La mezcla de pigmentos de efecto puede comprender una mezcla del pigmento de efecto de aluminio y el pigmento nacarado plateado como tales o puede comprender cualquier formulación en la que los dos pigmentos de efecto estén contenidos con sus respectivas proporciones en peso.

En realizaciones preferidas, la mezcla de pigmentos de efecto comprende pigmentos de efecto de aluminio similares a plaquetas obtenidos por molienda de granalla de aluminio o aleación a base de aluminio y revestidos con SiO_2 y opcionalmente con óxido de Mo y pigmentos nacarados plateados, en las que los pigmentos nacarados plateados se toman del grupo que consiste en:

a) pigmentos nacarados que comprenden un sustrato transparente que está revestido con una capa de alto índice de refracción con n > 1.8, que comprende o consiste en un óxido de hierro con iones Fe(II), en los que la relación en peso del pigmento nacarado al pigmento de efecto de aluminio está en un intervalo de 0.4 a 5.0, preferiblemente en un intervalo de 1.0 a 4.0. Tanto el pigmento de efecto de aluminio revestido con SiO_2 y opcionalmente con óxido de Mo como los pigmentos nacarados plateados se modifican preferiblemente adicionalmente mediante agentes de acoplamiento organofuncionales, preferiblemente silanos organofuncionales. En caso de usar un revestimiento de óxido de Mo, se prefiere que se lleve a cabo un primer revestimiento de óxido de Mo seguido de un revestimiento de SiO_2 sobre el sustrato de aluminio.

Formulaciones de revestimiento:

Otra realización de esta invención es una formulación de revestimiento que comprende cualquiera de las mezclas de pigmentos de efecto descritas anteriormente.

Tales formulaciones de revestimiento contienen además un aglutinante, un disolvente o una mezcla de disolventes, aditivos y como componentes opcionales cargas y/o pigmentos convencionales.

Los ejemplos de material aglutinante son materiales a base de aceite (a base de aceite de linaza o aceites de poliuretano), materiales a base de celulosa (NC, CAB, CAP), materiales a base de caucho clorado, materiales de vinilo (a base de PVC, PVDF, copolímero de VC, poli(acetato de vinilo), dispersión de poli(éster de vinilo), poli(alcohol vinílico), polivinilacetal, poli(éter vinílico), poliestireno, copolímeros de estireno), materiales acrílicos, materiales alquídicos, materiales de poliéster saturado, materiales de poliéster insaturado, materiales de poliuretano (un componente, dos componentes), materiales epoxi o materiales de silicona

Los ejemplos preferidos de aglutinantes utilizables en sistemas de base acuosa son: materiales de poliuretano, materiales epoxídicos, materiales acrílicos, poli(alcohol vinílico), materiales de poliéster saturado, materiales de poliéster insaturado. Preferiblemente, estos aglutinantes tienen un índice de acidez en el intervalo de 10 a 50 mg KOH/g.

Se prefiere que la formulación de revestimiento sea una formulación a base de agua, ya que estas formulaciones tienen cuotas mundiales cada vez más crecientes de todas las formulaciones de revestimiento debido a razones ecológicas. Aquí la mayor parte del disolvente es agua, pero todavía son deseables pequeñas cantidades adicionales de disolventes orgánicos.

Como aditivos se usan típicamente aditivos humectantes y dispersantes, aditivos de deformación o liberación de aire o aditivos de reología. La cantidad total de todos los aditivos suele estar por debajo del 3% en peso, preferiblemente por debajo del 2% en peso, en base a la formulación de revestimiento total.

Los ejemplos de aditivos disponibles comercialmente son Disperbyk 190, Disperbyk 190 N, Disperbyk 184, Disperbyk 198, Disperbyk 2010, Disperbyk 2012, Disperbyk 2015, Byk 015, Byk 024, Byk 011, Byk 028, Byk 310, Byk 346, Byk 347, Byk 378 o Byk 1770 (todos de Byk Additives & Instruments).

Como cargas se usan típicamente partículas de sílice o alúmina. Los ejemplos son Laponite-RD (Byk Additives & Instruments)

Como pigmentos convencionales se pueden usar pigmentos inorgánicos u orgánicos. Por pigmentos convencionales se entiende que estos pigmentos no tienen una dependencia del ángulo (ya sea el ángulo de incidencia o el de observación) en sus propiedades ópticas, que es simplemente lo contrario de los pigmentos de efecto. Estos pigmentos convencionales se usan para impartir color al color de la película de revestimiento, si se demanda.

El pigmento convencional puede ser un pigmento orgánico, un pigmento inorgánico o una mezcla de los mismos. En consecuencia, en un aspecto preferido, el pigmento convencional es un pigmento transparente, especialmente seleccionado del grupo que consiste en un pigmento orgánico, un pigmento inorgánico y una mezcla de los mismos.

Los pigmentos orgánicos de absorción coloreados adecuados para la presente formulación de revestimiento incluyen, por ejemplo, un pigmento seleccionado del grupo que consiste en monoazo, disazo, condensación de disazo, antantrona, antraquinona, antrapirimidina, bencimidazolona, quinacridona, quinoftalona, dicetopirrolopirrol, ditiocetopirrolopirrol, dioxazina, flavantrona, isoindolina, isoindolinona, isoviolantrona, complejo metálico, perinona, perileno, pirantrona, pirazoloquinazolona, índigo, tioíndigo, pigmento de triarilcarbonio y una mezcla de los mismos, incluida una disolución sólida o un cristal mixto de los mismos.

Los ejemplos adecuados disponibles comercialmente incluyen los siguientes:

- Pigmentos monoazoicos: Pigmento Amarillo C.I. 1, 3, 62, 65, 73, 74, 97, 183 y 191; Pigmento Naranja C.I. 5, 38 y 64; Pigmento Rojo C.I. 1, 2, 3, 4, 5, 23, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 51, 51:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 58:2, 58:4, 63, 112, 146, 148, 170, 184, 187, 191:1, 210, 245, 247 y 251;
- Pigmentos disazo: Pigmento Amarillo C.I. 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 170, 174, 176 y 188; Pigmento Naranja C.I. 16, 34 y 44;
- Pigmentos de disazocondensación: Pigmento Amarillo C.I. 93, 95 y 128; Pigmento Rojo C.I. 144, 166, 214, 220, 221, 242 y 262;
- Pigmentos de antantrona: Pigmento Rojo C.I. 168;
- Pigmentos de antraquinona: Pigmento Amarillo C.I. 147 y 199; Pigmento Rojo C.I. 177;
- Pigmentos de antrapirimidina: Pigmento Amarillo C.I. 108;
- Pigmentos de bencimidazolona: Pigmento Amarillo C.I. 120, 151, 154, 180, 181; Pigmento Naranja C.I: 36 y 72, Pigmento Rojo C.I. 175, 185, 208; Pigmento Violeta C.I. 32; Pigmento Marrón C.I 25;
- Pigmentos de quinacridona: Pigmento Naranja C.I. 48 y 49; Pigmento Rojo C.I. 122, 202, 206 y 209; Pigmento Violeta C.I. 19;
- Pigmentos de quinoftalona: Pigmento Amarillo C.I. 138;
- Pigmentos de dicetopirrolopirrol: Pigmento Naranja C.I. 71, 73 y 81; Pigmento Rojo C.I. 254, 255, 264, 270 y 272;
- Pigmentos de dioxazina: Pigmento Violeta C.I. 23 y 37;
- Pigmentos de flavantrona: Pigmento Amarillo C.I. 24;
- Pigmentos de isoindolina: Pigmento Amarillo C.I. 139 y 185; Pigmento Naranja C.I. 61 y 69, Pigmento Rojo C.I. 260;
- Pigmentos de isoindolinona: Pigmento Amarillo C.I. 109, 1 10 y 173;
- Pigmentos de isoviolantrona: Pigmento Violeta C.I. 31;
- Pigmentos de complejo metálico: Pigmento Rojo C.I. 257; Pigmento Amarillo C.I. 117, 129, 150, 153 y 177;
- Pigmentos de perinona: Pigmento Naranja C.I. 43; Pigmento Rojo C.I. 194;
- Pigmentos de perileno: Pigmento Rojo C.I. 123, 149, 178, 179 y 224; Pigmento Violeta C.I. 29;
- Pigmentos de pirantrona: Pigmento Naranja C.I. 51; Pigmento Rojo C.I. 216;
- Pigmentos de pirazoloquinazolona: Pigmento Naranja C.I. 67 y Pigmento Rojo C.I. 216;
- Pigmentos de índigo: Pigmento Rojo C.I. 282;

- Pigmentos de tioíndigo: Pigmento Rojo C.I. 88 y 181; Pigmento Violeta C.I. 38;
- Pigmentos de triarilcarbonio: Pigmento Rojo C.I. 81, 81:1 y 169; Pigmento Violeta C.I. 1, 2, 3 y 27;
- Pigmento Amarillo C.I. 101 (Amarillo Aldazin).

En realizaciones adicionales, la formulación de revestimiento contiene pigmentos nacarados adicionales. Los pigmentos nacarados adicionales no son ninguno de los usados en la mezcla de pigmentos de efecto descrita anteriormente. Los pigmentos nacarados adicionales se caracterizan por el hecho de que se basan en un sustrato transparente y las capas que contribuyen al color consisten en una o dos capas de alto índice de refracción que consisten en TiO_2, Fe_2O_3 o mezclas de los mismos, y opcionalmente una o más capas de baja refracción con $n < 1.8$.

Preferiblemente, estos pigmentos nacarados adicionales tienen una capa que consiste en TiO_2 o Fe_2O_3, lo más preferiblemente una capa que consiste en TiO_2. "Que consiste en TiO_2" quiere decir en este caso, que puede estar presente una pequeña cantidad de SnO_2 que puede haber sido utilizado para rutilizar el TiO_2 de manera conocida.

Estos pigmentos nacarados adicionales tienen principalmente propiedades colorísticas. Se pueden usar para ajustar los tonos de color o para mejorar el flop. Usualmente no tienen la opacidad y el aspecto metálico de los pigmentos nacarados usados para la mezcla de pigmentos de efecto.

En realizaciones preferidas, la cantidad total de pigmentos de efecto de la mezcla de pigmentos de efecto y opcionalmente los pigmentos nacarados adicionales está en un intervalo de 2 a 5.5% en peso, basado en la cantidad total de la formulación de revestimiento. Más preferiblemente, la cantidad total de pigmentos de efecto de la mezcla de pigmentos de efecto y, opcionalmente, los pigmentos nacarados adicionales están en un intervalo de 3 a 5.2% en peso; lo más preferiblemente en un intervalo de 3.5 a 5.0% en peso, cada uno basado en la cantidad total de la formulación de revestimiento.

Por encima de una cantidad del 5.5% en peso, las propiedades de flop disminuyen debido a la desalineación de los pigmentos de efecto y también las propiedades mecánicas de la película de revestimiento como la adhesión entre capas pueden ser insuficientes. Por debajo de una cantidad del 2% en peso, el poder de cubrición será demasiado bajo.

En realizaciones adicionales de la formulación de revestimiento, la cantidad total de todos los pigmentos nacarados, es decir, la cantidad del pigmento nacarado de la mezcla de pigmentos de efecto y los pigmentos nacarados adicionales, está en un intervalo de 2 a 4% en peso, basado en la cantidad total de la formulación de revestimiento. Más preferiblemente, la cantidad total de todos los pigmentos nacarados está en un intervalo de 2.5 a 3.8% en peso y lo más preferiblemente la cantidad total de todos los pigmentos nacarados está en un intervalo de 2.75 a 3.5% en peso, cada uno basado en la cantidad total de la formulación de revestimiento.

En realizaciones adicionales de la formulación de revestimiento, la cantidad del pigmento de efecto de aluminio similar a plaquetas de la mezcla de pigmentos de efecto está en un intervalo de 1.0 a 2.3% en peso, basado en la cantidad total de la formulación de revestimiento. Más preferiblemente, la cantidad del pigmento de efecto metálico similar a plaquetas de la mezcla de pigmentos de efecto está en un intervalo de 1.3 a 2.0% en peso y lo más preferiblemente en un intervalo de 1.5 a 1.9% en peso, cada uno basado en la cantidad total de la formulación de revestimiento.

Sorprendentemente, se pueden usar cantidades tan bajas y todavía se obtienen revestimientos con una apariencia metálica muy buena.

Si la concentración de los pigmentos de efecto de aluminio supera el 2.3% en peso, la transparencia a la onda de radar puede volverse demasiado baja y, además, puede producirse una desorientación y, por lo tanto, una pérdida de flop y brillo. Por debajo de una concentración de 1.0% en peso, el efecto metálico (especialmente el flop) disminuye y el poder de cubrición de la película revestida se vuelve demasiado bajo.

En realizaciones adicionales de la formulación de revestimiento, la relación del % en peso de los pigmentos de efecto de la mezcla de pigmentos de efecto y de los pigmentos nacarados opcionalmente adicionales está en un intervalo de 0.1 a 0.8. Preferiblemente, la relación del % en peso de los pigmentos de efecto de la mezcla de pigmentos de efecto y de los pigmentos nacarados opcionalmente adicionales está en un intervalo de 0.1 a 0.7, más preferiblemente en un intervalo de 0.2 a 0.6 y lo más preferiblemente en un intervalo de 0.18 a 0.4.

Por debajo de 0.1, la cantidad de pigmentos de efecto es demasiado baja para lograr las propiedades ópticas deseadas.

Por encima de 0.8, pueden aparecer propiedades técnicas de la película de revestimiento resultante, como una menor adherencia entre capas o caleo de los pigmentos de efecto.

En una realización muy preferida, la formulación de revestimiento comprende una mezcla de pigmentos de efecto que comprende pigmentos de efecto de aluminio similares a plaquetas obtenidos mediante la molienda de granalla de aluminio o aleación a base de aluminio y revestidos con SiO_2 y opcionalmente con óxido de Mo y pigmentos nacarados plateados, en la que los pigmentos nacarados plateados se toman del grupo que consiste en:

a) pigmentos nacarados que comprenden un sustrato transparente que está revestido con una capa de alto índice de refracción con n > 1.8, que comprende o consiste en un óxido de hierro con iones Fe(II), en los que la relación en peso del pigmento nacarado al pigmento de efecto de aluminio está en un intervalo de 0.4 a 5.0, preferiblemente en un intervalo de 1.0 a 4.0. Tanto el pigmento de efecto de aluminio revestido con SiO_2 y opcionalmente con óxido de Mo como los pigmentos nacarados plateados se modifican preferiblemente adicionalmente mediante agentes de acoplamiento organofuncionales, preferiblemente silanos organofuncionales. En caso de usar un revestimiento de óxido de Mo, se prefiere que se lleve a cabo un primer revestimiento de óxido de Mo seguido de un revestimiento de SiO_2 sobre el sustrato de aluminio. La concentración de pigmentos de aluminio revestidos de SiO_2 está en un intervalo de 1.3 a 2.0% en peso, basado en la cantidad total de la formulación de revestimiento. Preferiblemente, la cantidad total de todos los pigmentos nacarados, es decir, la cantidad del pigmento nacarado de la mezcla de pigmentos de efecto y los pigmentos nacarados adicionales, está en un intervalo de 2 a 4% en peso, basado en la cantidad total de la formulación de revestimiento.

Una realización adicional de esta invención es el uso de la mezcla de pigmentos de efecto en un revestimiento o una tinta de impresión. En realizaciones preferidas, los revestimientos son OEM a base de agua o revestimientos de reparación de automóviles.

Una realización adicional de esta invención es el uso de la mezcla de pigmentos de efecto o de la formulación de revestimiento que contiene la mezcla de pigmentos de efecto para formar una película de revestimiento transparente a las ondas de radio sobre sustratos de plástico. Los sustratos de plástico se usan preferiblemente para ocultar sensores que funcionan con ondas de radiofrecuencia. En realizaciones preferidas, los sustratos de plástico son parachoques de automóviles, rejillas de radiador, paneles traseros de automóviles, molduras de puertas, carcasas de espejos retrovisores o carcasas prácticas.

Los sustratos plásticos pueden ser, por ejemplo, resinas termoplásticas tales como policarbonato (PC), copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímero de acrilonitrilo-etileno-estireno (AES) y polipropileno (PP).

Una realización adicional de esta invención es una película revestida transparente a ondas de radio sobre un sustrato de plástico, preferiblemente sobre un parachoques de automóvil, hecha a partir de la formulación de revestimiento que contiene la mezcla de pigmentos de efecto y descrita anteriormente.

Se prefiere que esta película revestida sobre el sustrato de plástico tenga un grosor de la película seca en un intervalo de 8 a 17 µm y más preferiblemente en el intervalo de 10 a 16 µm y más preferido en un intervalo de 12 a 15 µm.

Los grosores por encima de 17 µm son difícilmente aceptables para la industria de la pintura por motivos económicos. Hoy en día, los revestimientos para automóviles o los revestimientos para piezas de plástico, como los parachoques de los automóviles, suelen tener un grosor de 15 µm o menos. Difícilmente serán aceptables los revestimientos con grosores superiores a 17 µm.

Ejemplos

Ejemplo 1:

Un pigmento de efecto de aluminio revestido de sílice disponible comercialmente (Stapa IL Hydrolan 2156, Eckart GmbH), en el que el sustrato de aluminio tiene un d_{50} = alrededor de µm y un h_m de alrededor de 285 nm, se mezcló con un pigmento nacarado plateado disponible comercialmente (Symic OEM medium opaque silver; Eckart GmbH), que se basa en mica sintética y contiene una capa de TiO_2 seguida de un óxido metálico mixto de Ti-Fe con esencialmente solo iones Fe(II). Las cantidades se indican en la tabla 1. Estos pigmentos de efecto se incorporaron en un barniz de base acuosa de Wörwag a base de poliacrilato.

Los revestimientos se aplicaron sobre sustratos de panel de copolímero de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) negro usando una maquinaria de pulverización automática de Örter & Köhne GmbH con un grosor de la película seca de 15 µm. La relación del peso de los pigmentos de efecto al aglutinante se varió de tal manera que los revestimientos eran de revestimiento total.

Estos dos pigmentos de efecto se mezclaron en varias proporciones como se muestra en la tabla 1.

El flop estaba determinado por la conocida fórmula (VI):

$$flop = 2.69 \frac{(L^*_{15°} - L^*_{110°})^{1.11}}{L^{*\,0.86}_{45°}} \qquad \text{(VI)}$$

Medida de atenuación de radiofrecuencia:

La transmisión de señales de radar se midió con un analizador vectorial de redes y dos antenas de bocina en un intervalo de frecuencia de 75 GHz a 80 GHz. La muestra se coloca entre la antena emisora y la antena receptora con incidencia perpendicular de las ondas electromagnéticas. La anchura media de las antenas era de 9° en el plano del vector de onda eléctrica y de 12° en el plano del vector de onda magnética. Al ajustar la distancia de la muestra y la

antena, se aseguró que el plano iluminado por la antena fuera claramente más pequeño que la muestra para reducir la influencia de los bordes.

Primero se realizó una medida sin ninguna muestra para calibrar el sistema. Luego se hizo una medida con el panel de plástico sin ninguna laca revestida. Todas las medidas posteriores se referían a esta medida eliminando la influencia de cables, antenas, etc. La precisión de las medidas fue de 0.5 dB. Las atenuaciones medidas fueron muy constantes en la región de frecuencia medida.

Tabla 1: datos de Ejemplos 1

Muestra	Cantidad de pigmento de efecto metálico [% en peso]	Cantidad de pigmento nacarado que contiene ilmenita [% en peso]	Relación en peso de pigmento de efecto metálico a pigmento nacarado	Relación en peso de pigmentos de efecto a aglomerante	Cantidad de atenuación de la transmisión de ondas milimétricas [dB]	L 15°	Flop
Ejemplo Comparativo 1a	2.9	0	----	0.22	-3.5	154.1	16.7
Ejemplo 1.1a	1.9	1.9	1.0	0.29	-2.0	150.3	16.9
Ejemplo 1.2a	1.0	4.0	4.0	0.71	-1.5	139.1	14.8

Puede verse bien que la adición de los pigmentos nacarados disminuye la atenuación de las ondas de radio de manera aceptable. Los cambios en el flop están por debajo de 2.0 y de este modo son aceptables.

Serie de Ejemplos 2:

Una serie con un pigmento de efecto metálico revestido de sílice con morfología de copos de maíz (IL Hydrolan 8154, Eckart GmbH), en el que el sustrato de aluminio tenía un d_{50} de 20 µm y un h_m del sustrato de aluminio de alrededor de 280 nm se mezcló con un pigmento nacarado que contiene ilmenita disponible comercialmente (Symic OEM medium opaque silver; Eckart GmbH) en varias proporciones, como se muestra en la tabla 3. Como ejemplo comparativo, se aplicó el pigmento de efecto metálico puro.

Las mezclas se aplicaron a un grosor de 15 µm de la película seca con una relación constante de pigmentos de efecto a aglutinante de 0.25 usando un acabado de revestimiento de base acuosa de Wörwag a base de poliacrilato y una maquinaria de pulverización automática de Örter & Köhne GmbH. En todas las sondas, incluido el ejemplo comparativo, se añadió el pigmento negro Hostafine Black TS 30 como agente colorante a una concentración total de 0.07% en peso, basado en el peso total de la laca.

Serie de Ejemplos 3:

Se preparó una serie similar a la serie del Ejemplo 2 usando como pigmento de efecto metálico revestido de sílice de morfología de dólar de plata (IL Hydrolan 412, Eckart GmbH), en el que el sustrato de aluminio tenía un d_{50} de 13 µm y un h_m de alrededor de 95 nm, se mezcló con un pigmento nacarado que contiene ilmenita disponible comercialmente (Symic OEM medium opaque silver; Eckart GmbH) en varias proporciones como se muestra en la tabla 3. Como ejemplo comparativo, se aplicó el pigmento de efecto metálico puro.

Las muestras se aplicaron de la misma manera que en la serie de Ejemplos 2.

Serie de Ejemplos 4:

Se fabricó una serie similar a la serie del Ejemplo 2 usando un pigmento de efecto metálico revestido de sílice de morfología de dólar de plata (IL Hydrolan 418, Eckart GmbH), en el que el sustrato de aluminio tenía un d_{50} de 21 µm y un h_m de alrededor de 310 nm, se mezcló con un pigmento nacarado que contiene ilmenita disponible comercialmente (Symic OEM medium opaque silver, Eckart GmbH) en varias proporciones como se muestra en la tabla 3. Como ejemplo comparativo se aplicó el pigmento de efecto metálico puro.

Como Ejemplos comparativos adicionales se aplicaron mezclas de IL Hydrolan 418 con pigmentos nacarados compuestos de mica sintética revestida con TiO_2 (Symic OEM medium silver, Eckart GmbH) en analogía con el documento US 2010/0022696 A1: a dos relaciones diferentes de los dos pigmentos de efecto.

Las muestras se aplicaron de la misma manera que en la serie de Ejemplos 2.

Serie de Ejemplos 5:

Se preparó una serie similar a la serie del ejemplo 2 usando un pigmento de efecto metálico revestido de sílice de morfología de dólar de plata (IL Hydrolan 422, Eckart GmbH), en el que el sustrato de aluminio tenía un d_{50} de 24 µm y un h_m de alrededor 390 nm se mezcló con un pigmento nacarado que contiene ilmenita comercialmente disponible (Symic OEM medium opaque silver, Eckart GmbH) en diversas proporciones como se muestra en la tabla 3. Como

Ejemplo comparativo se aplicó el pigmento de efecto metálico puro.

Ejemplos comparativos 6:

Para aprovechar la influencia del revestimiento de sílice en la transparencia a las ondas de radio, se aplicaron dos Ejemplos comparativos sin revestimiento de sílice (Ejemplo comparativo 6.1; MEX 2156, Eckart) y un revestimiento de sílice (Ejemplo comparativo 6.2; Hydrolan 2165) de la misma manera que se describe en el Ejemplo 1.

Tabla 2: influencia de un revestimiento de sílice en la atenuación (Ejemplos comparativos 6)

Muestra	Cantidad de pigmento de efecto metálico [% en peso]	Cantidad de revestimiento de SiO_2 [% en peso]	Relación en peso de pigmentos de efecto a aglomerante	Cantidad de atenuación de la transmisión de ondas de radiofrecuencia [dB]	L 15°	Flop
Ejemplo comparativo 6.1	4.5	----	0.75	-6	170.9	25.9
Ejemplo 6.2	4.5	0.3	0.75	-5	167.6	21

Aunque ambos ejemplos comparativos fallan el ensayo de atenuación, se puede ver bien que un revestimiento de sílice ya disminuye la atenuación en aproximadamente un dB. De este modo, un revestimiento de sílice de un pigmento de efecto metálico no solo garantiza la estabilidad de gasificación del pigmento de efecto en revestimientos de base acuosa sino que también mejora la atenuación de la radiación electromagnética de radar.

De este modo existe un efecto sinérgico en la atenuación de la radiación electromagnética de radar cuando se usan pigmentos de efecto metálico revestidos de óxido metálico tales como pigmentos de efecto metálico revestidos de sílice.

Ejemplo 7:

Mezcla de un pigmento metálico revestido de SiO_2 (IL Hydrolan 418, Eckart GmbH) con un pigmento nacarado que contiene ilmenita (Iriodin 9602 SW de Merck) que se describe según el documento EP 246523 B1.

Tabla 3: relaciones de mezcla, propiedades ópticas y atenuación de ondas de radio para las series de Ejemplos 2, 3, 4 y 5 con Ejemplos comparativos

Muestra			**Relación en %**	**$L_{15°}$**	**$L_{45°}$**	**$L_{110°}$**	**Flop**	**ΔFlop**	**ΔFlop/Flop**	**Ensayo**
Ejemplo	----	Hydrolan 2156	0 : 100 = 0	138.8	49.12	19.52	19.8	**0**	**0**	-3.5 no pasa
Ejemplo 1b		Hydrolan 2156	50 : 50 = 1.0	127.99	47.45	17.83	17.98	**-1.82**	**-10.1**	-2.3 pasa
Ejemplo 1c		Hydrolan 2156	60 : 40 = 1.5	125.18	46.18	16.68	18.10	**-1.7**	**-9.4**	-1.8 pase
Ejemplo 1d		Hydrolan 2156	70 : 30 = 2.3	122.28	40.79	14.13	20.07	**0.27**	**1.3**	-1.6 pasa
Ejemplo 1e		Hydrolan 2156	80 : 20 = 4.0	118.79	39.05	13.28	20.27	**0.47**	**2.3**	-1.5 pasa
Ejemplo		Hydrolan 8154	0 : 100 = 0	134.42	50.06	20.52	17.8	**0.0**	**0**	-3.7 no pasa
Ejemplo 2.1		IL Hydrolan 8154	50 : 50 = 1.0	128.07	47.90	18.05	17.81	**0.01**	**0.1**	-2.6 pasa
Ejemplo 2.2		IL Hydrolan 8154	60 : 40 = 1.5	125.96	45.93	17.05	18.26	**0.46**	**2.5**	-1.9 pasa
Ejemplo 2.3		IL Hydrolan 8154	70 : 30 = 2.3	117.01	40.85	14.03	18.98	**1.18**	**6.2**	-1.7 pasa
Ejemplo 2.4		IL Hydrolan 8154	80 : 20 = 4.0	118.67	40.93	14.44	19.20	**1.4**	**7.3**	-1.5 pasa
Ejemplo	---	Hydrolan 412	0 : 100 = 0	139.79	55.75	22.92	16.7	**0.00**	**0**	-3.5 no pasa
Ejemplo 3.1		IL Hydrolan S 412	50 : 50 = 1.0	133.88	52.72	20.15	17.02	**0.32**	**1.9**	-2.8 pasa
Ejemplo 3.2		IL Hydrolan S 412	60 : 40 = 1.5	131.95	51.65	19.77	17.06	**0.36**	**2.1**	-2.3 pasa
Ejemplo 3.3		IL Hydrolan S 412	70 : 30 = 2.3	127.63	48.20	17.81	17.68	**0.98**	**5.5**	-1.9 pasa
Ejemplo 3.4		IL Hydrolan S 412	80 : 20 = 4.0	123.96	44.92	15.92	18.45	**1.75**	**9.5**	-1.6 pasa
Ejemplo	---	IL Hydrolan S 418	0 : 100 = 0	144.59	41.51	14.97	24.2	**0.00**	**0**	-4.0 no pasa
Ejemplo 4.1	Symic OEM	IL Hydrolan S 418	50 : 50 = 1.0	138.81	42.34	14.38	22.70	**-1.50**	**-6.6**	-2.9 pasa

Muestra			Relación en %	$L_{15°}$	$L_{45°}$	$L_{110°}$	Flop	ΔFlop	ΔFlop/Flop	Ensayo
Ejemplo 4.2		IL Hydrolan S 418	60 : 40 = 1.5	135.17	41.32	13.99	22.51	**-1.69**	**-7.5**	-2.4 pasa
Ejemplo 4.3		IL Hydrolan S 418	70 : 30 = 2.3	132.09	40.46	13.60	22.36	**-1.84**	**-8.2**	-1.8 pasa
Ejemplo 4.4		IL Hydrolan S 418	80 : 20 = 4.0	127.11	38.45	12.62	22.49	**-1.71**	**-7.6**	-1.6 pasa
Ejemplo	Symic OEM	IL Hydrolan S 418	50 : 50 = 1.0	136.80	43.49	15.40	21.59	**-2.61**	**-12.1**	-2.9 pasa
Ejemplo		IL Hydrolan S 418	60 : 40 = 1.5	134.29	42.17	14.69	21.80	**-2.4**	**-11.0**	-2.6 pasa
Ejemplo	---	IL Hydrolan S 422	0 : 100 = 0	141.56	36.82	14.31	26.3	**0.00**	**0**	-3.0 no pasa
Ejemplo 5.1		IL Hydrolan S 422	50 : 50 = 1.0	131.65	36.79	12.64	24.39	**-1.91**	**-7.8**	-1.6 pasa
Ejemplo 5.2		IL Hydrolan S 422	60 : 40 = 1.5	134.18	38.13	13.24	24.07	**-2.23**	**-9.3**	-1.7 pasa
Ejemplo 5.3		IL Hydrolan S 422	70 : 30 = 2.3	131.09	37.25	12.83	23.96	**-2.34**	**-9.8**	-1.6 pasa
Ejemplo 5.4		IL Hydrolan S 422	80 : 20 = 4.0	125.27	35.31	11.50	24.03	**-2.27**	**-9.4**	-1.4 pasa

En la Tabla 3 se puede ver que el valor $L^*_{15°}$, que es una medida del brillo, o todos los ejemplos de la invención indicados para mezclas de pigmentos de aluminio revestidos de sílice y plata opaca media OEM Symic disminuye en comparación con el revestimiento con pigmentos de aluminio puro (Ejemplos comparativos). El efecto metálico típico se describe mejor mediante el valor de flop definido según la fórmula (VI) (DuPont). El Δflop se calculó a partir del valor de flop para la mezcla de pigmentos de efecto menos el valor de flop para el revestimiento metálico puro respectivo (Ejemplo comparativo). En cuanto a una serie de revestimientos con un valor de flop generalmente alto, la diferencia Δflop puede ser relativamente baja; además, se calculó el parámetro Δflop/flop en%. Para todos los Ejemplos de las series 2, 3 y 4 el valor absoluto del Δflop es ≤ 2.0. Tan pequeña diferencia es tolerable. Algunos ejemplos incluso tuvieron un aumento en el flop (Δflop positivo). Los Ejemplos comparativos 4.5 y 4.6 que son mezclas de Hydrolan 418 con pigmentos nacarados que tienen un revestimiento simple de TiO_2 tienen un valor de Δflop más alto de -2.61 y -2.4, respectivamente.

Solo para la serie de Ejemplos 5, el Δflop es ligeramente mayor que 2.0. En este caso el valor de d_{50} para el pigmento de aluminio es de 24 µm y los valores de flop absolutos son bastante altos. Para tales pigmentos de efecto relativamente grandes, son aceptables valores de Δflop más altos, ya que estos pigmentos de aluminio más grandes tienen un Δflop relativo superior a -10%. Un Δflop/flop mayor que -10.5% fue generalmente aceptable. Los Ejemplos comparativos 4.5 y 4.6 tenían los valores más altos de -12.1% y -11.0% y no eran aceptables.

Ejemplos 8, 9 y 10 y Ejemplos comparativos 7, 8, 9 y 11 con respecto al emparejamiento con formulaciones metálicas a base de agua existentes:

Se ha intentado emparejar tres formulaciones de aluminio a base de agua existentes de tonos de color metálico usados comercialmente basados en pigmentos metálicos revestidos de sílice pura con formulaciones de acabado que contienen la mezcla de pigmentos de efecto de pigmentos metálicos revestidos de sílice, pigmentos nacarados que contienen ilmenita y otros pigmentos nacarados. Las tres formulaciones de aluminio a base de agua existentes eran:

- Ejemplo comparativo 7: "Reflex Silver" (Volkswagen)
- Ejemplo comparativo 8: "Iridium Silver" (Daimler) y
- Ejemplo comparativo 9: "Glacier Silver" (BMW)

Como sistema para automóviles a base de agua se usó un sistema de SPIES HECKER, Alemania (Permahyd® HI-TEC). Todos los componentes están disponibles comercialmente. La Tabla 4 enumera todos los componentes en sus cantidades respectivas en % en peso.

Los revestimientos se aplicaron sobre sustratos de panel de copolímero de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) negro usando una maquinaria de pulverización automática de Örter & Köhne GmbH con un grosor de la película seca de 15 µm.

El pigmento nacarado Luxan CFX C001 (Eckart GmbH) es un pigmento nacarado plateado basado en un sustrato de escamas de vidrio y revestido con TiO_2. Luxan CFX C261 es un nacarado azulado basado en un sustrato de escamas de vidrio y revestido con TiO_2. Estos pigmentos nacarados no tienen un alto poder de cubrición, pero añaden brillo a la formulación. Symic OEM Superfine Silver y Symic OEM Fine Blue son pigmentos nacarados basados en mica sintética con revestimiento de TiO_2. Se añadieron para reducir el flop que había sido demasiado aumentado por el pigmento symic opaque y adicionalmente para ajustar los tonos de color.

Primero se mezclaron dos suspensiones de escamas de aluminio revestidas de sílice (Stapa IL Hydrolan S408 y Stapa IL Hydrolan S418) con cantidades apropiadas de butilglicol formando una suspensión de pigmentos de aluminio. Los sustratos de aluminio de Stapa IL Hydrolan S408 tenían un d_{50} de alrededor de 11 µm y un h_m de unos 82 nm. Todos los pigmentos nacarados se mezclaron y dispersaron en una mezcla de butilglicol/agua desmineralizada 1:4. Se añadió dimetanolmetilamina (DMEA) y la suspensión se terminó añadiendo agua. Ambas suspensiones se añadieron con agitación a la dispersión de aglutinante. Todos los demás componentes se añadieron subsecuentemente. Todas las cantidades de todos los componentes se dan en la Tabla 4 como % en peso. Antes de la aplicación, se añadió un 20% en peso de una mezcla de aditivos.

Ejemplo comparativo 11: para el tono de color "Glacier Silver" (BMW) se preparó una formulación de emparejamiento adicional. Aquí no se usó Symic OEM Medium Opaque Silver. En cambio, se ajustó la cantidad de Symic OEM Superfine Silver. La cantidad de Luxan se mantuvo constante ya que un aumento de esta cantidad seguramente habría aumentado demasiado el brillo.

Medidas ópticas y de efecto

Las medidas de efecto para determinar el efecto de brillo de los pigmentos se llevaron a cabo sobre la base de las aplicaciones por pulverización descritas anteriormente y en la Tabla 4, usando un BYK-mac (Byk-Gardner).

Para simular los cambios de efecto con iluminación directa, el efecto de brillo se investiga con el BYK-mac, usando una cámara CCD de alta resolución. El efecto de brillo, causado por la capacidad reflectante de los pigmentos de

efecto individuales, se percibe solo con la radiación solar directa y cambia según el ángulo de iluminación. Por este motivo, la muestra en el Byk-mac se ilumina con LED muy brillantes a tres ángulos diferentes (15°/45°/75°). Usando la cámara CCD, se registra una imagen en cada caso perpendicular a la superficie. Las imágenes se analizan usando algoritmos de procesamiento de imágenes, usando el histograma de fases de luminosidad como base para calcular los parámetros de brillo. Para garantizar una mejor diferenciación, el efecto de brillo se describió usando un sistema bidimensional, el área de brillo S_a y la intensidad de brillo S_i. Alternativamente, los datos citados se resumieron en un valor unidimensional, el grado de brillo S_G.

Crítico para la impresión visual es el grado de brillo unidimensional S_G. Cuanto mayor sea el valor numérico de S_G, mayor será el efecto de brillo perceptible a simple vista. En una representación bidimensional, el grado de brillo S_G se puede descomponer en los componentes de intensidad de brillo S_i y área de brillo S_a. Dado que ambos componentes tienen una influencia crítica en el grado de brillo S_G, puede ocurrir que un pigmento de efecto tenga prácticamente el mismo grado de brillo S_G en las geometrías de medida de 15°, 45º y 75°, a pesar de que los valores numéricos de S_a y S_G en las geometrías de medida en consideración aumentan o disminuyen significativamente.

Las medidas ópticas se realizaron con un Byk-MAC (D65, 10°).

En la Tabla 5 se muestran los resultados de todas las medidas. Aquí el primer número en una celda denota los valores absolutos medidos en los tonos de color originales (Ejemplos Comparativos 7, 8 y 9). El segundo número denota la diferencia medida con la formulación de emparejamiento para este primer valor.

Con respecto al ensayo de atenuación de radiofrecuencia, el Ejemplo comparable 7 ("Reflex Silver") exhibió un valor de -3.5 mientras que el Ejemplo 8 tuvo solo un valor de -1.4.

Tabla 4: formulaciones de parejas de tonos existentes de color plata metalizado para automóvil:

Muestra:	**Ejemplo 8: pareja**		**Ejemplo 9: pareja**		**Ejemplo 10: pareja**		**Ejemplo comparativo 11: pareja**	
Suspensión de	6.00	0.97	6.50	1.05				
Suspensión de	4.50	0.87	4.00	0.78				
Suspensión de					9.25	1.94	9.25	1.94
Mezcla butilglicol/agua	5.00		5.00		5.00		5.00	
		1.53		1.53		1.62		1.62
Relación de peso de		0.54		0.82		1.39		0.0
		3.33		2.92		3.33		3.33
		4.86		4.45		4.95		4.95

Tabla 5: resultados de las medidas de color y efecto:

Muestra:	Ángulo de	L* ΔL*	a* Δa*	b* Δb*	ΔE*	ΔE^*_{medio}	Flop ΔFlop	Ángulo:	S_a	S_i	G
Ejemplo comparativo 7 (absoluto) y Ejemplo 8: pareja "Reflex silver" (Volkswagen) (diferencia)	-15	152	-1.75	0.41	1.9	1.3	14.48 Δ: -0.04	S15º:	26	12	
	15	141	-1.25	0.52	2			S45º:	30	11.3	
	25	108	-1.12	-0.85	2			S75º:	24	10.7	
	45	60.6	-0.96	-1.98	0.7						G: 6.23 ΔG: -1.1
	75	37.9	-1.04	-2.81	0.6						
	110	31.8	-1.38	-3.52	0.9						
Ejemplo comparativo 8 (absoluto) y Ejemplo 9 pareja "Iridium Silver" (Mercedes) (diferencia	-15	143	-0.87	0.42	2.8	1.4	12.20 Δ: -0.26	S15º:	23	10.8	
	15	133	-0.6	0.44	1.8			S45º:	27	8.3	
	25	104	-0.78	-0.61	1.5			S75º:	21	8.0	
	45	62.7	-1.21	-1.39	0.7						G: 5.79 ΔG: -0.7
	75	42.3	-1.41	-2.3	0.7						
	110	36.7	-1.74	-3.65	0.8						
Ejemplo comparativo 9 (absoluto) y Ejemplo 10 pareja "Glacier Silver" (BMW) (diferencia)	-15	113	-1.95	-0.1	3.4	1.3	8.48 Δ: 0.19	S15º:	15	5.5	
	15	107	-1.62	-0.05	2.5			S45º:	19	4.3	
	25	92.1	-1.57	-0.74	0.2			S75º	-16	4.5	
	45	65	-1.48	-1.25	0.6						G: 4.85 ΔG: -0.52

	110	36	-1.65	-1.4	0.9						
Ejemplo comparativo 9 (absoluto) y Ejemplo comparativo 11 pareja "Glacier Silver" (BMW) (diferencia)	-15	113	-1.95	-0.1	10.0	5.1		S15º:	15	5.5	
	15	107	-1.62	-0.05	8.9		8.48 Δ: 0.88	S45°:	19	4.3	
	25	92.1	-1.57	-0.74	5.5			S75º:	16	4.5	
	45	65 0.87	-1.48 -0.17	-1.25 -0.76	1.2						G: 4.85 ΔG:
	75	45.5	-1.52	-1.38	1.7						
	110	36	-1.65	-1.4	3.1						

Discusión:

Cuando se comparan los resultados del Ejemplo 10 y Ejemplo comparativo 11 se denota un fuerte aumento de la luminosidad (valores de $\Delta L^*_{-15°}$ y $\Delta L^*_{15°}$ y $\Delta L^*_{25°}$) del Ejemplo comparativo. Esto se debe a la mayor cantidad de pigmento nacarado convencional (Symic OEM Superfine Silver). Este pigmento nacarado es más claro que el Symic OEM Medium Opaque Silver, que tiene una capa de ilmenita que provoca una mayor absorción. Esta diferencia de luminosidad es la razón principal de los valores muy altos de ΔE* y ΔE* medio del Ejemplo comparativo 11. Todos los ejemplos que usan el pigmento nacarado que contiene ilmenita tenían valores de ΔE* y ΔE* medio mucho más bajos.

Todos los Ejemplos 7 a 9 produjeron emparejamientos con diferencias aceptables muy pequeñas en la luminosidad, (valores de $\Delta L^*_{-15°}$ y $\Delta L^*_{15°}$ y $\Delta L^*_{25°}$), valores de ΔE*, Δflop y ΔG. Estas pequeñas diferencias solo se pueden obtener cuando se usa un pigmento nacarado con carácter metálico pero con propiedades absorbentes (aquí: una capa de ilmenita).

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de pigmentos de efecto que comprende pigmentos de efecto de aluminio similares a plaquetas obtenidos por trituración de granalla de aluminio o aleación a base de aluminio y pigmentos nacarados plateados, en la que los pigmentos nacarados plateados se toman del grupo que consiste en:

a) pigmentos nacarados que comprenden un sustrato transparente que está revestido con una capa de alto índice de refracción con n > 1.8, que comprende o consiste en un óxido de hierro con iones Fe(II),

b) pigmentos nacarados que comprenden un sustrato transparente que está revestido con una capa de alto índice de refracción con n > 1.8, que comprende o consiste en subóxido de titanio o un pigmento nacarado que comprende un sustrato con una capa de alto índice de refracción con n > 1.8, que comprende o consiste en un subóxido de titanio que está opcionalmente revestido con una capa de alto índice de refracción con n > 1.8,

c) pigmentos nacarados que comprenden un sustrato transparente que está revestido con una capa de alto índice de refracción con n > 1.8, que comprende o consiste en oxinitruro de titanio,

d) pigmentos nacarados que comprenden un sustrato transparente que está revestido con una capa que comprende carbono, en la que el carbono está encerrado en forma de partículas en otra capa de óxido metálico o se forma como una capa individual separada,

e) un sustrato transparente revestido con una primera capa que comprende o consiste en una mezcla de los óxidos de titanio, hierro y al menos uno de cobalto y cromo y una segunda capa sobre la primera capa, en el que la segunda capa comprende un óxido de titanio,

y mezclas o combinaciones de los pigmentos nacarados a) a e) o pigmentos nacarados con mezclas o combinaciones de las diversas capas de revestimiento mencionadas en los pigmentos nacarados a) a e),

en la que la relación en peso del pigmento nacarado al pigmento de efecto de aluminio está en un intervalo de 0.4 a 5.0.

2. Una mezcla de pigmentos de efecto según la reivindicación 1, en la que el pigmento de efecto de aluminio similar a plaquetas tiene un d_{50} en un intervalo de 9 a 30 µm.

3. Una mezcla de pigmentos de efecto según la reivindicación 1 o 2, en la que los pigmentos de efecto de aluminio similares a plaquetas tienen un grosor medio h_m en un intervalo de 80 a 500 nm.

4. Una mezcla de pigmentos de efecto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el pigmento de efecto de aluminio similar a plaquetas está revestido con un revestimiento anticorrosivo que consiste en aditivos adsorbidos a base de ácidos fosfónicos o ésteres fosfóricos, un óxido metálico, un polímero o mezclas o combinaciones de los mismos.

5. Una mezcla de pigmentos de efecto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los pigmentos nacarados plateados se toman del grupo que consiste en:

a) pigmentos nacarados de tipo a), en los que el pigmento nacarado tiene un revestimiento que comprende una capa de óxido metálico que comprende iones Ti y Fe, en el que los iones Fe son principalmente iones Fe(II), que es preferiblemente una capa de ilmenita ($FeTiO_3$), magnetita (Fe_3O_4) o mezclas de los mismos,

b) pigmentos nacarados de tipo b), en los que el subóxido de titanio se puede representar por la fórmula

$$Ti_nO_{2n-1} \qquad (IV)$$

en la que n es un número entero de 1 a 10,

c) pigmentos nacarados de tipo c), en los que el oxinitruro de titanio se puede representar por la fórmula

$$Ti_xn_yO_z \qquad (V)$$

en la que x es de 0.2 a 0.6, y es de 0.05 a 0.6 y z es de 0.1 a 0.9, que comprende una disolución sólida de nitrógeno en monóxido de titanio,

y mezclas o combinaciones de los pigmentos nacarados a) a c) o pigmentos nacarados con mezclas o combinaciones de las diversas capas de revestimiento mencionadas en los pigmentos nacarados a) a c).

6. Una mezcla de pigmentos de efecto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el pigmento nacarado plateado es del tipo a) y comprende la siguiente estructura:

(i) un sustrato sintético transparente en forma de plaquetas,

(ii) una capa de óxido de titanio, seguida de

(iii) una capa de óxido metálico que comprende iones Ti y Fe, en la que los iones Fe son principalmente iones Fe (II).

7. Una mezcla de pigmentos de efecto según las reivindicaciones 5 a 6, en la que el pigmento nacarado plateado presenta una relación en peso hierro/titanio en función del revestimiento, de acuerdo con la fórmula (I)

$$\frac{\text{Contenido de hierro (\% en peso)}}{\text{Contenido de titanio (\% en peso)}} \times \text{Fracción del revestimiento (\% en peso)} \qquad \text{(III)}$$

está en un intervalo de 1 a 8,

en la que "contenido de hierro" representa la cantidad de compuestos de hierro, calculados como hierro elemental, y

"contenido de titanio" representa la cantidad de compuestos de titanio, calculados como titanio elemental, en cada caso en el pigmento y basada en el peso total del pigmento, y en la que "fracción del revestimiento (% en peso)" representa la fracción en peso, basada en el peso total del pigmento, del revestimiento aplicado al sustrato.

8. Una mezcla de pigmentos de efecto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el poder de cubrición del pigmento nacarado plateado definido por la relación de los valores $L^*_{75°, negro}/L^*_{75°, blanco}$ medidos sobre el fondo de negro a blanco, respectivamente, es superior al 70%, en la que la aplicación estaba hecha de los pigmentos nacarados incorporados en una laca incolora y se aplicó sobre una cartulina de contraste negro/blanco usando una cuchilla rascadora de 100 µm, en la que la altura de pigmentación del pigmento nacarado fue del 10% en peso.

9. Una formulación de revestimiento que comprende la mezcla de pigmentos de efecto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 8.

10. Una formulación de revestimiento según la reivindicación 9, en la que la formulación de revestimiento contiene pigmentos nacarados adicionales, que se caracterizan por el hecho de que se basan en un sustrato transparente y las capas que contribuyen al color consisten en una o dos capas de alto índice de refracción que consisten en TiO_2, Fe_2O_3 o mezclas de los mismos, y opcionalmente una o más capas de baja refracción con $n < 1.8$.

11. Una formulación de revestimiento según las reivindicaciones 9 a 10, en la que la cantidad total de los pigmentos de efecto de la mezcla de pigmentos de efecto según las reivindicaciones 1 a 8 y opcionalmente pigmentos nacarados adicionales está en un intervalo de 2 a 5.5% en peso, basado en la cantidad total de la formulación de revestimiento.

12. Una formulación de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en la que la cantidad total de pigmentos nacarados está en un intervalo de 2 a 4% en peso, basado en la cantidad total de la formulación de revestimiento.

13. Una formulación de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en la que la cantidad del pigmento de efecto metálico similar a plaquetas de la mezcla de pigmentos de efecto está en un intervalo de 1.0 a 2.3% en peso, basado en la cantidad total de la formulación de revestimiento.

14. Una formulación de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en la que la relación en % en peso de los pigmentos de efecto de la mezcla de pigmentos de efecto de las reivindicaciones 1 a 8 y opcionalmente de pigmentos nacarados adicionales al aglutinante está en un intervalo de 0.1 a 0.8.

15. El uso de la mezcla de pigmentos de efecto de las reivindicaciones 1 a 8 o de la formulación de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14 para formar una película de revestimiento transparente a las ondas de radio sobre sustratos de plástico.

16. Una película revestida transparente a las ondas de radio sobre un sustrato de plástico, preferiblemente sobre un parachoques de automóvil, preparada a partir de la formulación de revestimiento de las reivindicaciones 9 a 14.