

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 967 000**

51 Int. Cl.:

|                  |                              |           |
|------------------|------------------------------|-----------|
| <b>C09C 1/00</b> | (2006.01) <b>A61Q 19/00</b>  | (2006.01) |
| <b>A61K 8/02</b> | (2006.01) <b>A61Q 19/10</b>  | (2006.01) |
| <b>A61K 8/19</b> | (2006.01) <b>C01B 32/225</b> | (2007.01) |
| <b>A61K 8/29</b> | (2006.01)                    |           |
| <b>A61Q 1/04</b> | (2006.01)                    |           |
| <b>A61Q 1/06</b> | (2006.01)                    |           |
| <b>A61Q 1/10</b> | (2006.01)                    |           |
| <b>A61Q 1/12</b> | (2006.01)                    |           |
| <b>A61Q 3/02</b> | (2006.01)                    |           |
| <b>A61Q 5/06</b> | (2006.01)                    |           |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2012** **E 18199285 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2023** **EP 3447094**

54 Título: **Pigmentos de color plateado de alto brillo con alta capacidad de cubrimiento y apariencia metálica, procedimientos para su producción y uso de los mismos**

30 Prioridad:

**25.03.2011 DE 102011001579**

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

**25.04.2024**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GRÜNER, MICHAEL;**  
**SCHNEIDER, THOMAS;**  
**KAUPP, GÜNTER;**  
**RUMMER, CHRISTIAN y**  
**SCHUMACHER, DIRK**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 967 000 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

Pigmentos de color plateado de alto brillo con alta capacidad de cubrimiento y apariencia metálica, procedimientos para su producción y uso de los mismos

5 La presente invención se refiere a pigmentos de color plateado que comprenden sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas y al menos un revestimiento que contiene ilmenita con un contenido en compuestos de hierro, calculado como hierro elemental, en el pigmento inferior al 5 % en peso con respecto al peso total del pigmento, a un procedimiento para su producción y al uso de los mismos. La invención se refiere además a un objeto provisto de los pigmentos de color plateado según la invención y a un preparado que los contiene.

10 El documento WO 2004/099319 A2 describe pigmentos de interferencia con alto poder cubriente, alto brillo y un cambio de color cuando cambia el ángulo de visión, que comprenden un sustrato en forma de laminillas y al menos una capa que contiene  $\text{FeTiO}_3$ . La proporción de  $\text{FeTiO}_3$  en la capa es del 8 al 100 % en peso con respecto al peso total de la capa. Estos pigmentos de interferencia se producen depositando simultáneamente hidrato de óxido de titanio (IV) e hidrato de óxido de hierro (III) sobre la superficie del sustrato y un tratamiento térmico posterior en condiciones reductoras. Con ello se pretende garantizar una distribución homogénea de ilmenita dentro del revestimiento.

15 El documento WO 97/43348 A1 describe pigmentos nacarados sin soporte, de una o varias capas, consistentes en titanato de hierro y, en caso dado, óxido de titanio y/u óxido de hierro. Para producir estos pigmentos nacarados, unas laminillas de dióxido de titanio obtenidas mediante un procedimiento de cinta en un procedimiento húmedo sin secado intermedio se revisten con óxido de hierro y los pigmentos resultantes se secan y calcinan en una atmósfera de gas oxidante o reductor. Los pigmentos nacarados obtenidos son tienen un color intenso y muestran, por ejemplo, una  
20 fluctuación de color del rojo al dorado o del dorado al rojo. También es posible obtener pigmentos negros azulados brillantes.

El documento EP 0 246 523 A2 se refiere a pigmentos nacarados coloreados, como por ejemplo negro-oro, negro-rojo, negro-verde o azul oscuro, basados en un sustrato en forma de laminillas, que está provisto de un revestimiento compacto que contiene óxido de hierro (II). La capa que contiene óxido de hierro (II) puede presentar una composición  
25 diferente según el procedimiento de producción y el sustrato utilizado. El objetivo de esta invención consiste en pigmentos con alta conductividad, lo que se refleja en un buen blindaje contra campos de interferencia electromagnética. Además, estos pigmentos se pueden orientar fácilmente en campos magnéticos debido a su magnetizabilidad.

30 R. Maisch, en el artículo New effect pigments from grey to black, Progress in Organic Coatings, 22 (1993) 261-272, caracteriza pigmentos nacarados revestidos de ilmenita disponibles comercialmente a base de mica natural.

Por el documento EP 0 681 009 B1 se conoce el uso de pigmentos de interferencia que contienen ilmenita, que pueden ser, por ejemplo, negros y presentan fuertes colores de interferencia en el ángulo de brillo, para la producción de valores y embalajes a prueba de falsificaciones.

35 Los tonos plateados se han convertido en una parte integral de muchos ámbitos de la vida cotidiana, los vehículos plateados caracterizan el paisaje urbano y una coloración o lacado plateado confieren un aspecto elegante a objetos cotidianos como máquinas de café, televisores o embalajes. Los pigmentos con efecto metálico, especialmente los pigmentos con efecto de aluminio, determinan en gran medida el color plateado. Sin embargo, las restricciones reglamentarias, como en el ámbito de la cosmética de color, pueden limitar el ámbito de aplicación de pigmentos de efecto metálico. Si el blindaje electromagnético desempeña una función, como en el caso de los teléfonos móviles, a  
40 menudo no se utilizan pigmentos con efecto metálico para su lacado, aunque, contrariamente a la creencia popular, por ejemplo los pigmentos con efecto de aluminio no son conductores de la electricidad. Si se desea conservar el efecto metálico y la impresión visual de un pigmento con efecto de aluminio en una aplicación, no se puede realizar un simple reemplazo con un pigmento nacarado de color plateado. Por ejemplo, los pigmentos nacarados de color plateado disponibles comercialmente generalmente no tienen el color plateado neutro que es característico de los  
45 pigmentos con efecto de aluminio. Por lo tanto, existe la necesidad de pigmentos que se acerquen a los pigmentos de efecto metálico en términos de propiedades ópticas, como por ejemplo tono plateado, cubrimiento, brillo metálico o fluctuación claro/oscuro, pero que no contengan ningún metal y puedan así complementar el campo de aplicación de pigmentos de efecto metálico.

50 La presente invención tenía por objetivo proporcionar pigmentos de color plateado de alto brillo, que en cuanto a su impresión visual presenten propiedades características de los pigmentos de efecto metálico. El aspecto de los pigmentos de color plateado no debe diferir, o solo de manera insignificante, de los pigmentos de efecto de aluminio comercialmente disponibles. Al mismo tiempo, los pigmentos de color plateado deben caracterizarse por una alta estabilidad química y resistencia a la temperatura. Otro objetivo de la invención consiste en proporcionar un procedimiento para producir estos pigmentos de color plateado. El objetivo en el que se basa la invención se logró  
55 proporcionando un pigmento de color plateado según la reivindicación 1.

Además, el objetivo en el que se basa la invención se logró proporcionando un procedimiento para producir un pigmento de color plateado según una de las reivindicaciones 1 a 8, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:

(i) aplicar una capa de óxido de titanio/hidróxido de titanio/hidrato de óxido de titanio no calcinada sobre un sustrato sintético no metálico en forma de laminillas;

(ii) aplicar una capa de óxido de hierro/hidróxido de hierro/hidrato de óxido de hierro sobre la capa de óxido de titanio/hidróxido de titanio/hidrato de óxido de titanio no calcinada;

5 (iii) calcinar el producto obtenido en la etapa (ii) en condiciones reductoras para obtener el pigmento de color plateado.

En las reivindicaciones subordinadas se indican perfeccionamientos preferidos del pigmento según la invención.

10 Otro objeto de la invención consiste en el uso del pigmento de color plateado según la invención en formulaciones cosméticas, plásticos, láminas, textiles, materiales cerámicos, vidrios y composiciones de revestimiento, como pinturas, tintas de imprenta, tintas, lacas y lacas en polvo.

Otro objeto de la invención consiste en preparados que contienen los pigmentos de color plateado según la invención. A modo de ejemplo de preparaciones se incluyen agentes de revestimiento, como por ejemplo lacas, lacas en polvo, pinturas, tintas de imprenta o tintas, así como cosméticos, plásticos, como por ejemplo granulados de plástico, etc.

15 La invención también se refiere a objetos que están provistos, por ejemplo lacados, coloreados o impresos, del pigmento de color plateado según la invención o del preparado según la invención. Por lo tanto, también forman parte de la presente invención objetos lacados como carrocerías, elementos de fachada, máquinas de café, teléfonos móviles, etc., objetos coloreados como piezas de plástico u objetos impresos como papel, cartón, láminas, textiles, etc.

El pigmento según la invención comprende la siguiente estructura:

20 (a) sustrato no metálico en forma de laminillas;

(b) capa de óxido de titanio;

(c) capa de ilmenita;

en donde el pigmento se puede obtener mediante

25 (i) aplicación de una capa de óxido de titanio/hidróxido de titanio/hidrato de óxido de titanio no calcinada sobre un sustrato sintético no metálico en forma de laminillas;

(ii) aplicación de una capa de óxido de hierro/hidróxido de hierro/hidrato de óxido de hierro sobre la capa de óxido de titanio/hidróxido de titanio/hidrato de óxido de titanio no calcinada;

(iii) calcinación del producto obtenido en la etapa (ii) en condiciones reductoras.

Después de la etapa (iii) se obtiene el pigmento de color plateado según la invención.

30 Por capa de óxido de titanio/hidróxido de titanio/hidrato de óxido de titanio o capa de óxido de hierro/hidróxido de hierro/hidrato de óxido de hierro se entiende que pueden estar presentes una capa de óxido de titanio y/o una capa de hidróxido de titanio y/o una capa de hidrato de óxido de titanio, o una capa de óxido de hierro y/o una capa de hidróxido de hierro y/o una capa de hidrato de óxido de hierro.

35 El contenido en compuestos de hierro, calculado como hierro elemental, en el pigmento de color plateado según la invención es inferior al 5,0 % en peso, preferiblemente en un intervalo del 1 % en peso al 4,3 % en peso, de forma especialmente preferible en un intervalo del 1,4 % en peso al 2,9 % en peso y de forma totalmente preferible en un intervalo del 1,5 % en peso al 2,3 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del pigmento.

40 En el sentido de esta invención, por contenido de compuestos de hierro, en lo sucesivo también contenido de hierro, se entiende el contenido total de compuestos de hierro con diferentes números de oxidación en el pigmento, en donde los contenidos de la cantidad total de compuestos de hierro detectables se convierten a hierro elemental. Esto es aplicable tanto al contenido de compuestos de hierro en los sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas como al contenido de compuestos de hierro en el revestimiento.

Los conceptos capa o revestimiento se usan indistintamente en el sentido de esta invención a menos que se indique lo contrario.

45 La percepción de un color como mate, pálido o intenso depende en gran medida de su saturación cromática, el llamado croma o intensidad de color. En este contexto, el croma está determinado por la cantidad de gris que contiene. Cuanto mayor sea el contenido de grises, menor será la saturación del color.

Si observa un punto F en el sistema de color CIELab, éste está definido por las tres coordenadas L\* (luminosidad), a\* (eje rojo-verde) y b\* (eje amarillo-azul). Las coordenadas de color a\* y b\* también se pueden expresar mediante

coordenadas polares  $C^*$  (croma) y  $h^*$  (ángulo de color, ubicación del color), en donde la definición se da de la siguiente manera:

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$$

$$h^* = \frac{180}{\pi} \cdot \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right)$$

5 Por lo tanto, el croma corresponde a la longitud del vector que apunta desde el origen del sistema de coordenadas hasta el punto F que ha de ser definido. Cuanto menor sea el valor de  $C^*$ , más cerca estará el punto F de la región acromática del sistema de coordenadas de color. Por consiguiente, el croma es la distancia desde el eje  $L^*$  o gris, que es perpendicular al plano  $a^*, b^*$  (Figura 1).

10 Los pigmentos de color plateado según la invención se caracterizan por valores de croma bajos. Con una geometría de medición de  $110^\circ$ , en relación con el ángulo de incidencia de la luz irradiada a  $45^\circ$ , el croma está en  $C^*_{110} \leq 2,4$ , preferiblemente en un intervalo de  $C^*_{110} = 0$  a 2,3, de forma especialmente preferible en un intervalo de  $C^*_{110} = 0,1$  a 2,1, y de forma totalmente preferible en un intervalo de  $C^*_{110} = 0,2$  a 1,9. Con una geometría de medición de  $75^\circ$ , en relación con el ángulo de incidencia de la luz irradiada a  $45^\circ$ , el croma está en  $C^*_{75} \leq 2,4$ , preferiblemente en un intervalo de  $C^*_{75} = 0$  a 2,3, de forma especialmente preferible en un intervalo de  $C^*_{75} = 0,1$  a 2,1, y de forma totalmente preferible en un intervalo de  $C^*_{75} = 0,2$  a 1,9. Los valores cromáticos se miden con el dispositivo Byk-mac, de la firma Byk-Gardner, por medio de aplicaciones de laca sobre chapas metálicas.

15 Las aplicaciones de laca sobre chapas metálicas se realizaron tal y como se describe más abajo en la Sección IIIa.

20 Además, los pigmentos de color plateado según la invención se caracterizan por valores bajos de  $a^*$  y  $b^*$  en el sistema de color CIELab, que se encuentran cerca del origen de coordenadas. Los valores  $a^*$  preferidos, medidos por medio de aplicaciones de laca sobre chapas metálicas con un Byk-mac, de la firma Byk-Gardner, utilizando geometrías de medición de  $15^\circ, 25^\circ, 45^\circ, 75^\circ, 110^\circ$  con respecto al ángulo de incidencia de la luz irradiada a  $45^\circ$ , están en un intervalo de  $a$  lo sumo  $\pm 2$ , los valores  $b^*$  preferidos para estas geometrías de medición están en un intervalo de  $a$  lo sumo  $\pm 4$ .

Si los pigmentos según la invención se miden mediante cargas de polvo, se caracterizan por valores  $a^*$  y  $b^*$  bajos y, por tanto, también por valores de croma bajos, incluso en estado no orientado.

25 Preferiblemente, los sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas de los pigmentos de color plateado según la invención son esencialmente transparentes, preferiblemente transparentes, es decir, son al menos parcialmente transparentes, preferentemente transparentes, a la luz visible.

30 Los sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en laminillas de mica sintética, laminillas de vidrio, laminillas de  $\text{SiO}_2$ , laminillas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , laminillas de boehmita sintéticas, laminillas poliméricas, sustratos sintéticos en forma de laminillas que comprenden una capa mixta inorgánica-orgánica, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, los sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas se seleccionan entre el grupo consistente en laminillas de mica sintética, laminillas de vidrio, laminillas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y sus mezclas. De forma especialmente preferible, los sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas se seleccionan entre el grupo consistente en laminillas de mica sintética, laminillas de vidrio y mezclas de las mismas. Como sustrato son especialmente preferibles la laminillas de mica sintética.

35 A diferencia de los sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas, los sustratos naturales en forma de laminillas tienen el inconveniente de que estos últimos pueden contener impurezas procedentes de iones extraños incorporados. Estas impurezas pueden cambiar el tono del color y/o reducir la luminosidad  $L^*$ . Las impurezas típicas de, por ejemplo, la mica natural, incluyen, entre otras, níquel, cromo, cobre, hierro, manganeso, plomo, cadmio, arsénico y/o antimonio y/o sus compuestos, que pueden, por ejemplo, dar una coloración a la mica natural.

40 El contenido de los iones extraños anteriormente mencionados, a excepción del hierro, calculado como metal elemental, en el sustrato sintético no metálico en forma de laminillas es preferentemente inferior a 15 ppm, más preferiblemente inferior a 10 ppm, en cada caso con respecto al peso total del sustrato.

45 En particular, el contenido de hierro, calculado como hierro elemental, de los sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas debería ser lo más bajo posible y preferentemente inferior al 0,20 % en peso, preferiblemente un intervalo del 0,01 % en peso al 0,20 % en peso. % más preferiblemente en un intervalo del 0,03 % en peso al 0,19 % en peso, y de forma particularmente preferible en un intervalo del 0,04 % en peso al 0,18 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del sustrato.

50 El contenido de hierro de los sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas se determina preferiblemente mediante análisis por espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF). Para ello, los sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas se mezclan con tetraborato de litio, se funden en atmósfera oxidante y se miden como una placa

de vidrio homogénea. Como dispositivo de medición se utilizó el dispositivo Advantix ARL, de la firma Thermo Scientific.

Además de la neutralidad cromática del sustrato sintético no metálico en forma de laminillas, también su luminosidad es en parte responsable de la impresión visual de los pigmentos basados en el mismo. La luminosidad  $L^*$  de los sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas, determinada mediante medición difusa del color de las cargas de polvo respectivas con un dispositivo de medición del color CR 310, de la firma Konica Minolta, es preferiblemente  $\geq 90$ , de forma especialmente preferible  $\geq 92$  y de forma totalmente preferible  $\geq 95$ .

Otra diferencia entre los sustratos naturales y sintéticos no metálicos en forma de laminillas consiste en que la superficie de los sustratos naturales en forma de laminillas no es idealmente lisa debido a razones de producción, sino que puede presentar irregularidades, como por ejemplo escalones. Los sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas normalmente tienen superficies lisas y un espesor uniforme dentro de una única partícula de sustrato y preferentemente en la totalidad de las partículas de sustrato. Por lo tanto, la superficie ofrece solo unos pocos centros de dispersión para la luz incidente o reflejada y, en consecuencia, permite obtener pigmentos de mayor brillo después del revestimiento de estos sustratos en forma de laminillas que, por ejemplo, con mica natural en forma de laminillas como sustrato.

Además, la contaminación con metales pesados, especialmente en formulaciones cosméticas, no es deseable para el interés del consumidor. En particular, no son deseables niveles elevados de plomo en las formulaciones cosméticas. La FDA controla el contenido de plomo de los aditivos de color y éstos no pueden exceder un límite de  $20 \mu\text{g/g}$ . Otros ingredientes cosméticos son responsabilidad del fabricante con respecto al contenido de plomo (Nancy M. Hepp, William R. Mindak, John Cheng, J. Cosmet. Sci., 60, 405 - 414 (julio/agosto de 2009)).

En un modo de realización, el contenido en plomo de las laminillas de mica sintética utilizables como sustrato es preferentemente inferior a 5 ppm, preferiblemente en un intervalo de 0,05 ppm a 3 ppm y de forma especialmente preferible en un intervalo de 0,03 ppm a 2 ppm. De forma sumamente preferible, las laminillas de mica sintética no contienen plomo ni compuestos de plomo.

En otro modo de realización, los pigmentos de color plateado según la invención a base de laminillas de mica sintética presentan un contenido total de plomo preferentemente inferior a 10 ppm, preferiblemente en un intervalo de 0,0 ppm a menos de 9 ppm, de forma especialmente preferible en un intervalo de 0,0 ppm a menos de 8 ppm, incluso más preferiblemente en un intervalo de 0,1 ppm a menos de 7 ppm y de forma particularmente preferible en un intervalo de 0,1 ppm a menos de 6,5 ppm.

En este contexto, el contenido de plomo de las laminillas de mica sintética y de los pigmentos de color plateado basados en las mismas se determina mediante espectrometría de absorción atómica con tubo de grafito sólido. Como dispositivo se utiliza preferentemente un ZEENIT 650 con un muestreador de sólidos SSA 600, de la firma Analytik Jena.

En otro modo de realización, los sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas pueden presentar un índice de refracción en un intervalo de 1,55 a 1,70, preferiblemente en un intervalo de 1,58 a 1,68 y de forma particularmente preferible en un intervalo de 1,59 a 1,65.

Si el sustrato sintético no metálico en forma de laminillas consiste en laminillas de vidrio, preferiblemente en el marco de esta invención se utilizan aquellos producidos según los procedimientos descritos en los documentos EP 0 289 240 A1, WO 2004/056716 A1 y WO 2005/063637 A1. Las laminillas de vidrio que se pueden utilizar como sustrato pueden tener una composición, por ejemplo, según las enseñanzas del documento EP 1 980 594 B1.

Si el sustrato sintético no metálico en forma de laminillas está compuesto de mica sintética, éste puede tener diferentes composiciones químicas y, entre otras cosas, diferir en sus propiedades ópticas. Las diferencias en el sustrato en forma de laminillas también se pueden percibir en el pigmento basado en el mismo. Por lo tanto, la elección de la mica sintética en forma de laminillas adecuada como sustrato que ha de ser revestido es de gran importancia para el aspecto visual de los pigmentos resultantes.

En el contexto de esta invención, las laminillas de mica sintética como sustrato son preferentemente fluoroflogopita de la fórmula general  $X_1Y_{2-3n}(Z_4O_{10})F_2$ , en donde X se puede seleccionar entre el grupo consistente en  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$  y/o  $Ca^{2+}$ , Y se puede seleccionar entre el grupo consistente  $Mg^{2+}$  y/o  $Zn^{2+}$ , y Z se puede seleccionar entre el grupo consistente  $Si^{4+}$  y/o  $Al^{3+}$ , y n representa  $\frac{1}{2}$  o 1. De forma especialmente preferible, como sustrato no metálico en forma de laminillas se utiliza fluoroflogopita de la fórmula  $KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$ ,  $KMg_2^{1/2}(Si_4O_{10})F_2$  o  $NaMg_2^{1/2}(Si_4O_{10})F_2$ . En este contexto es especialmente preferible la fluoroflogopita de la fórmula  $KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$ .

La fluoroflogopita en forma de laminillas es un sustrato químicamente estable y resistente a las altas temperaturas, que es muy adecuado para los propósitos de la presente invención.

La producción de la mica sintética se puede controlar de forma selectiva, de modo que las laminillas de mica sintética resultantes presenten la menor cantidad de defectos posible.

Según el análisis de fluorescencia de rayos X, las laminillas de mica sintética utilizadas preferiblemente como sustrato sintético no metálico en forma de laminillas contienen preferentemente los componentes indicados en la Tabla 1 en los intervalos enumerados.

Tabla 1: Composiciones preferidas de mica sintética en forma de laminillas según análisis por espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF)

| Composición de las laminillas de mica sintética, expresada en % en peso, en cada caso basada en el peso total de las laminillas de mica sintética |             |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| SiO <sub>2</sub>                                                                                                                                  | 38 a 46     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                    | 10 a 14     |
| K <sub>2</sub> O                                                                                                                                  | 9 a 13      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                    | 0,01 a 0,25 |
| MgO                                                                                                                                               | 26 a 34     |
| MnO                                                                                                                                               | 0 a 0,05    |
| Na <sub>2</sub> O                                                                                                                                 | 0 a 13      |

Los pigmentos de color plateado según la invención se pueden obtener incluso con ligeras desviaciones de los valores indicados a modo de ejemplo en la Tabla 1. Naturalmente, la proporción de componentes colorantes no debe diferir significativamente de los valores indicados en la Tabla 1, o no deben estar presentes en el sustrato otros componentes colorantes o solo estar deben estar presentes trazas insignificantes de los mismos.

Según el análisis por espectrometría de fluorescencia de rayos X, los valores de óxido de magnesio preferidos de los pigmentos de color plateado según la invención se encuentran en un intervalo del 10 al 30 % en peso, de forma especialmente preferible en un intervalo del 13 al 27 % en peso, de forma totalmente preferible en un intervalo de 17 a 23 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de los pigmentos.

Sobre los sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas se aplica al menos una capa de alto índice de refracción con un índice de refracción  $n > 2,0$ , preferiblemente  $n > 2,2$ . La al menos una capa de alto índice de refracción presenta o consiste en una capa de óxido metálico y/o una capa de hidróxido metálico y/o una capa de hidrato de óxido metálico.

Para formar una capa de ilmenita, el sustrato sintético no metálico en forma de laminillas debe comprender tanto al menos una capa de óxido de titanio como al menos una capa de óxido de hierro adyacente, y/o al menos una capa de hidróxido de titanio y al menos una capa de hidróxido de hierro adyacente, y/o al menos una capa de hidrato de óxido de titanio y al menos una capa de hidrato de óxido de hierro adyacente. En condiciones reductoras, preferiblemente en presencia de una mezcla de nitrógeno e hidrógeno (N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>), y a temperaturas de al menos 500 °C, la reacción para formar ilmenita tiene lugar en la interfaz entre la capa de óxido de titanio y la capa de óxido de hierro, o la capa de hidrato de óxido de titanio y la capa de hidrato de óxido de hierro, o la capa de hidróxido de titanio y la capa de hidróxido de hierro. En la interfaz se produce una penetración parcial de ambas capas con formación de ilmenita. En los pigmentos de color plateado según la invención resultantes se encuentra correspondientemente un gradiente desde una capa compuesta exclusivamente por óxido de titanio hasta una capa compuesta exclusivamente por ilmenita. En la capa que contiene óxido de titanio después de la calcinación posterior pueden estar presentes adicionalmente pequeñas cantidades de especies de subóxido de titanio formadas en las condiciones de reducción, cuya proporción es tan pequeña que el aspecto de los pigmentos de color plateado según la invención no se ve influenciado por el mismo.

En el pigmento según la invención, la proporción de óxido de titanio en el revestimiento disminuye desde el lado orientado hacia el sustrato hasta el lado de la capa de óxido de titanio orientada en sentido opuesto al sustrato. Por lo tanto, la capa de ilmenita también presenta un gradiente de concentración que disminuye hacia el sustrato.

Para obtener los pigmentos de color plateado según la invención, el dióxido de titanio necesario para la formación de ilmenita puede estar en forma de anatasa o de rutilo. En un modo de realización preferido, el dióxido de titanio está en forma de rutilo. La forma rutilo se puede obtener, por ejemplo, aplicando una capa de dióxido de estaño al sustrato transparente en forma de laminillas que ha de ser revestido, antes de aplicar la capa de dióxido de titanio. Sobre esta capa de dióxido de estaño cristaliza dióxido de titanio en la modificación de rutilo. El dióxido de estaño puede estar presente como una capa separada, siendo el espesor de la capa de unos pocos nanómetros, por ejemplo menos de 10 nm, más preferiblemente menos de 5 nm, incluso más preferiblemente menos de 3 nm.

En un modo de realización particularmente preferido, la reacción para formar ilmenita tiene lugar en la interfaz de la capa de hidrato de óxido de titanio/capa de hidróxido de titanio y la capa de hidrato de óxido de hierro/capa de hidróxido de hierro, es decir, un pigmento revestido con hidrato de óxido de titanio y/o hidróxido de titanio se reviste sin calcinación previa y sin aislamiento previo opcional con hidrato de óxido de hierro y/o hidróxido de hierro y a continuación se trata o calcina en condiciones reductoras a temperatura elevada.

Los pigmentos de color plateado según la invención se caracterizan por un tono plateado neutro o puro sin tinte ligero, por ejemplo sin una coloración tenue azul, verdosa, rojiza o dorada, que visualmente podría sugerir un pigmento nacarado. Los colores plateados neutros o puros son característicos de los pigmentos con efecto metálico, como por ejemplo los pigmentos con efecto de aluminio. Por lo tanto, los pigmentos de color plateado según la invención carecen de la presencia de colores de interferencia y complementarios característica de los pigmentos nacarados, que se presenta especialmente sobre un fondo blanco, según el ángulo de visión. Los pigmentos de color plateado según la invención también carecen del brillo profundo típico de los pigmentos nacarados.

Si la reacción con ilmenita no es completa, es decir, si después de la reducción todavía queda óxido de hierro (III), los pigmentos resultantes tienen un color parduzco. Esta desviación de un tono plateado neutro se puede detectar a simple vista. En un modo de realización preferido, los pigmentos de color plateado según la invención presentan un contenido de óxido de hierro (III) inferior al 0,5 % en peso, más preferiblemente en un intervalo del 0,0 % en peso al 0,4 % en peso, incluso más preferiblemente inferior al 0,3 % en peso, de forma especialmente preferible en un intervalo del 0,1 % en peso al 0,3 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del pigmento.

Debido a la capa de ilmenita se pierden propiedades típicas de los pigmentos nacarados, como el brillo intenso y la transparencia. Los pigmentos de color plateado según la invención presentan más bien características propias de los pigmentos de efecto metálico, como por ejemplo la excelente capacidad de cubrimiento.

Si los pigmentos de color plateado según la invención se comparan en cuanto a sus propiedades ópticas con pigmentos nacarados de color plateado sin capa de ilmenita, se puede comprobar que los pigmentos de color plateado según la invención dan la impresión visual de un pigmento con efecto de aluminio incluso con un contenido muy bajo de ilmenita. La transparencia presente en los pigmentos nacarados sin capa de ilmenita da paso a la opacidad característica de los pigmentos de efecto metálico en pigmentos con capa de ilmenita y el brillo suave que parece provenir de las profundidades es sustituido por el brillo metálico duro.

La fluctuación claro/oscuro que caracteriza a los pigmentos con efecto metálico, especialmente pronunciada en los pigmentos con efecto de aluminio, se puede observar también en mayor medida en los pigmentos revestidos con ilmenita de color plateado según la invención. Por lo tanto, es preferible que los pigmentos según la invención no sean transparentes y presenten preferentemente una fluctuación claro-oscuro metálica.

Dado que los pigmentos según la invención presentan un aspecto metálico debido a la capa de ilmenita, pero no hay un núcleo metálico ni una capa metálica sobre el sustrato sintético no metálico en forma de laminillas, se mantienen la excelente estabilidad química y la alta resistencia a la temperatura características de los pigmentos nacarados. Por supuesto, también se encuentran disponibles en el mercado pigmentos de efecto metálico estables químicamente y resistentes a la temperatura, pero éstos deben someterse a un tratamiento posterior complejo, a diferencia de los pigmentos nacarados.

Sorprendentemente, los inventores han encontrado una nueva categoría de pigmentos que son similares a los pigmentos nacarados en términos de estabilidad química y mecánica, pero que son engañosamente similares a los pigmentos de efecto metálico en sus propiedades ópticas.

Los pigmentos de color plateado según la invención han demostrado ser sumadamente estables frente a la temperatura, la corrosión y los productos químicos.

Los pigmentos de color plateado según la invención son particularmente adecuados para aplicaciones en las que se exigen requisitos muy elevados a la resistencia a la corrosión del pigmento. Son adecuados, por ejemplo, para el lacado de componentes de automóviles y revestimientos de llantas que están expuestos, por ejemplo, a salpicaduras de agua o de agua salada. Los pigmentos según la invención también son ideales para el lacado de elementos de fachada que están permanentemente expuestos a la intemperie.

La estabilidad química de los pigmentos de color plateado según la invención se comprueba por medio de aplicaciones de laca sobre chapas metálicas que están expuestas a un ácido o un álcali.

La resistencia a la corrosión de los pigmentos de color plateado según la invención se determinó sobre la base de su comportamiento de formación de gases en un sistema acuoso de gel de carbómero.

Si los pigmentos de color plateado según la invención disponen de la resistencia térmica deseada se determina almacenando los pigmentos a temperaturas de 100 °C a 200 °C. Después del almacenamiento, los pigmentos se examinan mediante desprendimiento con rasqueta para detectar posibles cambios de color.

Los pigmentos de color plateado neutro según la invención con aspecto metálico, basados en sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas con las propiedades arriba mencionadas, pueden obtenerse sorprendentemente en presencia de una capa muy fina de ilmenita con un espesor de capa medio en un intervalo de 1 a 20 nm, preferentemente de 6 a 15 nm. Sorprendentemente no es necesaria la formación de una capa de ilmenita más gruesa. Por lo tanto, es suficiente la formación de una capa de ilmenita muy fina con menos de 20 nm para obtener un pigmento de color plateado según la invención, que en sus propiedades ópticas es similar a un pigmento con efecto metálico, en particular un pigmento con efecto de aluminio.

En ausencia de otros componentes de hierro distintos de los necesarios para la formación de ilmenita, una relación en peso de hierro/titanio, calculada como la relación de hierro elemental a titanio elemental, en un intervalo de 0,1 a 0,25 puede ser suficiente para suprimir la apariencia nacarada característica. Después del revestimiento con ilmenita, los pigmentos de color plateado se asemejan en sus propiedades ópticas a los pigmentos de efecto metálico, aunque conservan las propiedades funcionales de los pigmentos nacarados. Por lo tanto, los pigmentos de color plateado de la presente invención se pueden utilizar idealmente en aplicaciones en las que se desea un pigmento de aspecto metálico pero no se desea ningún pigmento de efecto metálico.

Una relación en peso de hierro/titanio, calculada como la relación de hierro elemental a titanio elemental, inferior a 0,1 degradaría la capacidad de cubrimiento de los pigmentos de color plateado, mientras que una relación en peso de hierro/titanio superior a 0,25 prácticamente no aporta ninguna contribución adicional a la capacidad de cubrimiento.

Para determinar la relación en peso de hierro/titanio, el contenido de óxido de titanio determinado a partir de mediciones por espectrometría de fluorescencia de rayos X se convierte a titanio elemental. El contenido de compuestos de hierro también se convierte a hierro elemental. Como ya se ha mencionado al definir el contenido de hierro, el contenido de titanio también describe la totalidad de los compuestos de titanio detectables en el pigmento convertidos a titanio elemental.

La relación en peso de hierro/titanio de los pigmentos de color plateado según la invención depende del tamaño de partícula del pigmento y/o del espesor medio del sustrato sintético no metálico en forma de laminillas. Por consiguiente, tanto el contenido de hierro como el contenido de titanio dependen del tamaño medio de partícula  $D_{50}$  y del espesor medio de los sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas que han de ser revestidos. El espesor de capa óptico de la capa que rodea el sustrato sintético no metálico en forma de laminillas es responsable del color de los pigmentos resultantes.

Por ejemplo, un revestimiento con dióxido de titanio con un espesor de capa óptico de 140 nm produce pigmentos nacarados de color plateado. Sin embargo, la cantidad de dióxido de titanio necesaria para alcanzar este espesor de capa óptico depende, por ejemplo, del tamaño medio de partícula  $D_{50}$  y del espesor medio de los sustratos no metálicos en forma de laminillas que han de ser revestidos. Un pigmento nacarado de color plateado a base de mica natural con un tamaño de partícula medio  $D_{50}$  de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  (por ejemplo, Phoenix 1001, Eckart), presenta un contenido de dióxido de titanio de aproximadamente el 30 % en peso, mientras que un pigmento nacarado correspondiente con un tamaño de partícula medio  $D_{50}$  de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  (por ejemplo, Phoenix 2001, Eckart) presenta un contenido de dióxido de titanio de aproximadamente el 37 % en peso.

Para definir una relación en peso de hierro/titanio en los pigmentos de color plateado según la invención independientemente del tamaño de partícula medio  $D_{50}$  y/o del espesor medio del sustrato sintético no metálico en forma de laminillas, al determinar la relación en peso de hierro/titanio se tiene en cuenta la proporción del revestimiento según la fórmula (I):

$$\frac{\text{Contenido de hierro (\% en peso)}}{\text{Contenido de titanio (\% en peso)}} \cdot \text{Proporción del revestimiento (\% en peso)} \quad (I).$$

La proporción del revestimiento (% en peso) se define a partir del peso total del pigmento menos la proporción del sustrato (% en peso). El contenido de hierro se define como la totalidad de los compuestos de hierro detectables en el pigmento convertidos a hierro elemental. El contenido de titanio también se define como la totalidad de los compuestos de titanio detectables en el pigmento convertidos a titanio elemental.

La relación en peso de hierro/titanio según la fórmula (I) de los pigmentos de color plateado según la invención está en un intervalo de 3 a 6.

La capacidad de cubrimiento de los pigmentos de color plateado según la invención se determinó por medio de los valores de luminosidad  $L^*$ , medidos con el dispositivo Byk mac, de la firma Byk-Gardner, de aplicaciones de laca sobre tarjetas de cubrimiento en blanco y negro (Byko-Chart 2853, de la firma Byk-Gardner). Para ello se determinaron los valores de luminosidad sobre el fondo blanco y negro de la tarjeta de cubrimiento en blanco y negro con una geometría de medición de 110°, con respecto al ángulo de incidencia de la luz irradiada a 45°, y se formó su cociente. En el marco de esta invención, los valores de  $L^*_{110, \text{negro}}/L^*_{110, \text{blanco}}$  superiores a 0,5 se consideran cubrientes.

- La capacidad de cubrimiento de los pigmentos de color plateado según la invención depende también de su espesor total. Cuanto más grueso sea el sustrato de los pigmentos de color plateado según la invención, menor será su poder cubriente. Por ejemplo, los pigmentos de color plateado según la invención que se basan en laminillas de vidrio con un espesor superior a 1 µm muestran una capacidad de cubrimiento menor que la de los pigmentos de color plateado según la invención que presentan mica sintética en forma de laminillas con una espesor de 400 nm como sustrato. Esto se puede explicar porque en una cantidad definida de pigmento, por ejemplo 1 g de pigmento, la cantidad de pigmentos individuales es naturalmente mayor en el caso de pigmentos más delgados que en el caso de pigmentos más gruesos. Esta menor cantidad de pigmento es responsable de una capacidad de cubrimiento comparativamente menor en una aplicación.
- A diferencia de los pigmentos nacarados transparentes, los pigmentos opacos con efecto metálico se caracterizan por una mayor capacidad de cubrimiento. La capacidad de cubrimiento de los pigmentos de color plateado según la invención es comparable a la de los pigmentos con efecto metálico, en particular a la de los pigmentos con efecto de aluminio.
- Los pigmentos de efecto metalizado muestran el típico brillo metálico en el ángulo de brillo, que se pierde fuera del ángulo de brillo. Fuera del ángulo del brillo, las aplicaciones que contienen pigmentos de efecto metálico aparecen oscuras y menos brillantes. Este efecto se puede observar también en el caso de los pigmentos de color plateado según la invención.
- Una laca que contiene los pigmentos de color plateado según la invención muestra, después de su aplicación, por ejemplo sobre una chapa metálica, y del secado, un efecto de brillo esencialmente dependiente del ángulo o una, así llamada, fluctuación claro/oscuro. Este cambio de luminosidad se describe mediante el índice de fluctuación. Según Alman, el índice de fluctuación se define de la siguiente manera (S. Schellenberger, M. Entenmann, A. Hennemann, P. Thometzek, Farb und Lack, 04/2007, pág. 130):
- $$\text{Índice de fluctuación} = 2,69 \cdot (L_{E1} - L_{E3})^{1,11} / L_{E2}^{0,86}$$
- donde  $L_{E1}$  representa la luminosidad del ángulo de medición cercano al brillo ( $E1 = 15^\circ$  con respecto al ángulo de brillo),  $L_{E2}$  representa la luminosidad del ángulo de medición entre el ángulo cercano al brillo y el ángulo alejado del brillo ( $E2 = 45^\circ$  con respecto al ángulo del brillo) y  $L_{E3}$  representa la luminosidad del ángulo de medición alejado del brillo ( $E3 = 110^\circ$  con respecto al ángulo de brillo). Cuanto mayor sea el valor numérico del índice de fluctuación, más pronunciada será la fluctuación claro/oscuro.
- El índice de fluctuación de los pigmentos de color plateado según la invención, con una distribución granulométrica comparable y en particular con un tamaño medio de partícula  $D_{50}$  comparable, es casi idéntico al de un pigmento con efecto de aluminio.
- El cociente del índice de la fluctuación con respecto a  $D_{50}$  describe la variación de luminosidad en función del ángulo de los pigmentos de color plateado según la invención en función del tamaño medio de partícula  $D_{50}$  del pigmento respectivo. Preferiblemente, el cociente de índice fluctuación/ $D_{50}$  está en un intervalo de 0,5 a 1,9, de forma particularmente preferible en un intervalo de 0,6 a 1,8, y de forma totalmente preferible en un intervalo de 0,7 a 1,7.
- No es posible reajustar el aspecto óptico de los pigmentos según la invención simplemente mezclando un pigmento nacarado de color plateado convencional con diversos colorantes/pigmentos tales como negro de carbón. Al utilizar colorantes/pigmentos cubrientes se pierde el brillo y el efecto del pigmento nacarado de color plateado. Por lo tanto, cuando se utilizan colorantes/pigmentos transparentes no se puede lograr cubrimiento.
- Si se comparan aplicaciones de laca que contienen los pigmentos de color plateado según la invención con aplicaciones de laca que no contienen pigmentos de color plateado según la invención, el observador puede reconocer inmediatamente la diferente impresión visual.
- Las aplicaciones de laca que contienen exclusivamente los pigmentos de color plateado según la invención crean una impresión visual de plata pura o de color neutro, es decir, sin impresiones de color adicionales. Además, estas aplicaciones de laca presentan un aspecto metálico y un extraordinario efecto de purpurina.
- Para describir objetivamente el efecto óptico de los pigmentos de color plateado según la invención, se realizaron mediciones de color y efecto desde múltiples ángulos con un BYK-mac (de la firma Byk-Gardner) mediante aplicaciones de laca sobre chapas metálicas. El BYK-mac mide la impresión cromática general bajo diferentes ángulos de observación y condiciones de iluminación. La medición del color desde múltiples ángulos se utiliza para registrar y describir la fluctuación claro/oscuro y/o la fluctuación de color de lacas provistas de pigmentos de efecto. Las geometrías de medición ( $-15^\circ$ ),  $+15^\circ$ ,  $25^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $75^\circ$ ,  $110^\circ$  se miden en relación al ángulo de incidencia de la luz irradiada a  $45^\circ$ . Para simular cambios de efecto en iluminación directa y difusa, el efecto de purpurina y la granulosidad se controlan simultáneamente mediante una cámara CCD de alta resolución. El efecto de purpurina, provocado por la reflectancia de los distintos pigmentos de efecto, solo se percibe bajo la luz solar directa y cambia según el ángulo de iluminación. Por esta razón, Byk-mac ilumina la muestra con LED muy luminosos en tres ángulos diferentes ( $15^\circ/45^\circ/75^\circ$ , Figura 2). La cámara CCD toma en cada caso una imagen perpendicular a la superficie. Las imágenes se analizan mediante algoritmos de procesamiento de imágenes utilizando el histograma de niveles de brillo como

base para calcular los parámetros de efecto de purpurina. Para asegurar una mejor diferenciación, el efecto de purpurina se puede describir mediante un sistema bidimensional, la superficie de efecto de purpurina  $S_a$  y la intensidad de efecto de purpurina  $S_i$ , que también se puede resumir en un valor unidimensional, el grado de efecto de purpurina  $S_G$  (Byk-Gardner, catálogo "Qualitätskontrolle für Lacke und Kunststoffe" 2011/2012, págs. 97/98).

- 5 La superficie de efecto de purpurina y la intensidad de efecto de purpurina medidas están influidas por la orientación de los pigmentos. Al comparar los valores de medición de efecto de purpurina  $S_a$ ,  $S_i$  y  $S_G$  obtenidos en las geometrías de iluminación de 15°, 45° y 75°, un pigmento bien alineado, es decir, en gran medida plano paralelo al fondo, presenta los valores de medición más altos con una geometría de iluminación de 15°, ya que gran parte de los pigmentos reflejan directamente la luz irradiada. Con una geometría de iluminación de 45°, la luz irradiada se refleja en gran medida directamente y, por lo tanto, se percibe como un efecto de purpurina más débil cuando se observa en dirección perpendicular a la aplicación. El efecto de purpurina que se observa con esta geometría de iluminación se debe en parte a pigmentos mal orientados, es decir, no paralelos en el plano, que pueden desviar la luz irradiada a 45° hacia el detector. Con una geometría de iluminación de 75°, perpendicularmente a la aplicación no se percibe ningún efecto de purpurina o solo se percibe un efecto débil. Este efecto es causado a su vez por pigmentos desordenados.

Por lo tanto, un pigmento bien orientado tiene el mayor efecto de purpurina a 15°, el efecto de purpurina mínimo con respecto a la medición a 15° se observa a 75°. En el caso de un pigmento mal orientado, las diferencias entre los valores de medición observados con una geometría de iluminación de 15°, 45° y 75° se reducen, ya que la mala orientación siempre provoca que la luz se refleje hacia el detector.

- 20 El nivel de efecto de purpurina unidimensional  $S_G$  es decisivo para la impresión visual. Cuanto mayor sea el valor numérico de  $S_G$ , mayor será el efecto de purpurina perceptible con la vista. En una representación bidimensional, el nivel de efecto de purpurina  $S_G$  se puede dividir en los componentes de intensidad de efecto de purpurina  $S_i$  y superficie de efecto de purpurina  $S_a$ . Dado que ambos componentes influyen decisivamente en el nivel de efecto de purpurina  $S_G$ , puede ocurrir que un pigmento en las geometrías de medición 15°, 45° y 75° tenga casi el mismo nivel de efecto de purpurina  $S_G$ , aunque los valores numéricos de  $S_a$  y  $S_i$  en los ángulos considerados aumenten o disminuyan significativamente.

- 30 A diferencia de, por ejemplo, los pigmentos nacarados de color plateado a base de mica natural, que no se diferencian de los pigmentos de color plateado según la invención en cuanto a la estructura de capas o el tamaño de las partículas, los pigmentos de color plateado según la invención muestran valores mucho más altos para la intensidad de efecto de purpurina  $S_i$  y la superficie de efecto de purpurina  $S_a$  en una geometría de medición de 15°. Esto significa que la diferencia óptica visible para un observador también puede comprobarse a través de mediciones.

- 35 Con un tamaño de partícula medio  $D_{50}$  de los pigmentos según la invención en un intervalo de 15 a 25  $\mu\text{m}$ , la intensidad de efecto de purpurina  $S_i$  se encuentra en una geometría de medición de 15°, con respecto al ángulo de incidencia de la luz irradiada a 45°, preferentemente en  $>10$ , de forma especialmente preferible en  $>11$  y de forma totalmente preferible en  $>12$ .

Con un tamaño de partícula medio  $D_{50}$  de los pigmentos según la invención en un intervalo de 5 a  $<15 \mu\text{m}$ , la intensidad del efecto de purpurina  $S_i$  se encuentra en una geometría de medición de 15°, con respecto al ángulo de incidencia de la luz irradiada a 45°, preferentemente en  $>5$ , de forma particularmente preferible en  $>6$  y de forma totalmente preferible en  $>7$ .

- 40 Además de la intensidad de efecto de purpurina  $S_i$ , como ya se ha mencionado, el índice de fluctuación también depende del tamaño medio de partícula  $D_{50}$ . Un cambio en el tamaño medio de partícula  $D_{50}$  tiene un impacto particular en estos dos coeficientes. El producto del índice de fluctuación y la intensidad de efecto de purpurina  $S_i$  en función del tamaño medio de partícula  $D_{50}$  según la fórmula (II)

$$\text{Intensidad de fluctuación } (F_i) = \frac{\text{Índice de fluctuación} \cdot S_i}{D_{50}} \quad (II)$$

- 45 se define como intensidad de fluctuación ( $F_i$ ) y demuestra de manera contundente la diferencia ópticamente visible entre los pigmentos de color plateado según la invención y los pigmentos disponibles comercialmente. Preferiblemente, el valor para el producto del índice de fluctuación y la intensidad de efecto de purpurina en función del tamaño medio de partícula  $D_{50}$  según la fórmula (II) es de al menos 10. Cuanto mayor sea este valor, más resplandeciente y metálico le parecerá el pigmento al observador.

- 50 Para la producción de los pigmentos de color plateado según la invención, el sustrato sintético no metálico en forma de laminillas se suspende preferentemente en agua. A la suspensión, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 50 °C a 100 °C y preferentemente con un valor de pH constante en un intervalo de 1,4 a 4,0, se le añade preferentemente un compuesto de estaño inorgánico soluble en agua y a continuación preferentemente un compuesto de titanio inorgánico soluble en agua. Después de añadir el compuesto de titanio soluble en agua, la suspensión obtenida se agita preferentemente durante al menos 30 minutos y a continuación se añade preferentemente un

compuesto de hierro inorgánico soluble en agua. El sustrato sintético no metálico en forma de laminillas, ahora cubierto con una capa de hidrato de óxido de titanio/hidróxido de titanio y una capa de hidrato de óxido de hierro/hidróxido de hierro, se separa después de finalizar la reacción, en caso dado se lava, opcionalmente se seca, y se trata térmicamente o calcina preferentemente a temperaturas en el intervalo de 500 °C a 1200 °C en condiciones reductoras, preferiblemente en presencia de una mezcla de nitrógeno e hidrógeno ( $N_2/H_2$ ). El tratamiento térmico o calcinación se lleva a cabo preferentemente hasta que el hidrato de óxido de hierro/hidróxido de hierro presente se haya convertido prácticamente por completo, preferentemente por completo, en ilmenita.

Según el documento WO 2004/099319 A2 es extremadamente importante que, para la producción de pigmentos que contienen ilmenita, el compuesto de titanio inorgánico soluble en agua y el compuesto de hierro inorgánico soluble en agua se apliquen simultáneamente sobre un sustrato en forma de laminillas, dado el caso ya revestido. Además se señala que, añadiendo ambos componentes simultáneamente, se pueden obtener pigmentos con propiedades ópticas mejoradas en comparación con el estado actual de la técnica.

Sin embargo, en el marco de esta invención se comprobó sorprendentemente que en el uso de sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas, incluso en caso de una adición sucesiva del compuesto inorgánico de titanio soluble en agua y el compuesto inorgánico de hierro soluble en agua, como se conoce por el estado actual de la técnica, se pueden obtener pigmentos de color plateados de alto brillo con alta intensidad de efecto de purpurina, una pronunciada fluctuación claro/oscuro y una alta capacidad de cubrimiento, que no presentan las desventajas mencionadas en el documento WO 2004/099319 A2.

Además se ha comprobado que, a diferencia de, por ejemplo, el documento EP 0 246 523 A2, resulta sumadamente ventajoso añadir el compuesto de hierro inorgánico soluble en agua *in situ* y no utilizar un pigmento nacarado ya calcinado revestido con dióxido de titanio como material de partida. En el caso de una estructura de capas idéntica, compuesta por ejemplo por una capa de dióxido de titanio y una capa que contiene ilmenita, la diferencia técnica de procedimiento consistente en si la calcinación se realizó antes de la aplicación del compuesto de hierro inorgánico soluble en agua o si se revistió adicionalmente *in situ*, se hace perceptible en la estabilidad química. Los pigmentos de color plateado según la invención, que se producen sin calcinación previa, son claramente más estables frente a ácidos o álcalis que los pigmentos nacarados producidos según el documento EP 0 246 523 A2, que parten de un pigmento calcinado. Los pigmentos de color plateado según la invención también son superiores en términos de estabilidad química a los pigmentos nacarados obtenidos mediante una adición simultánea de un compuesto inorgánico de titanio soluble en agua y un compuesto inorgánico de hierro soluble en agua. La aplicación de la capa de hidrato de óxido de hierro/hidróxido de hierro sobre la capa de hidrato de óxido de titanio/hidróxido de titanio no calcinada o no recocida es esencial para la diferencia estructural de los pigmentos según la invención en comparación con los pigmentos nacarados conocidos en el estado actual de la técnica.

Los inventores se basan en que, cuando se utilizan capas de hidrato de óxido de titanio/hidróxido de titanio sin calcinar, la capa de hidrato de óxido de hierro/hidróxido de hierro aplicada posteriormente puede penetrar más intensamente en los poros de la capa adyacente de hidrato de óxido de titanio/hidróxido de titanio. La mejor penetración provoca una conversión casi completa a ilmenita, no solo directamente en la interfaz.

Esta penetración no es posible cuando se utilizan pigmentos nacarados que ya han sido calcinados y revestidos con dióxido de titanio. Además, el dióxido de titanio calcinado es significativamente menos reactivo que el hidrato de óxido de titanio o el hidróxido de titanio. Por lo tanto, la conversión a ilmenita suele ser incompleta, incluso con espesores de capa pequeños. Esto se manifiesta especialmente en una peor estabilidad química.

Los pigmentos de color plateado según la invención no son pigmentos nacarados multicapa cuya estructura de capas incluya un revestimiento con alto índice de refracción, bajo índice de refracción y alto índice de refracción.

Para imitar las propiedades ópticas de un pigmento con efecto de aluminio, el sustrato sintético no metálico en forma de laminillas debería presentar preferentemente las siguientes propiedades. En una variante preferida de la invención, el sustrato sintético no metálico en forma de laminillas cumple todas las propiedades mencionadas más abajo en cuanto a contenido de iones extraños, espesor del sustrato y luminosidad.

Para evitar en los pigmentos según la invención una matiz de color o una coloración adicional a la impresión de color plateado, el sustrato sintético no metálico en forma de laminillas solo debería tener incrustadas cantidades insignificantes de iones extraños que puedan cambiar el tono de color. Preferentemente, el sustrato sintético no metálico en forma de laminillas es esencialmente incoloro, preferentemente incoloro.

Preferentemente, los pigmentos de color plateado según la invención no son magnéticos o lo son solo débilmente. Además, los pigmentos de color plateado según la invención no son conductores de electricidad.

El espesor medio del sustrato se elige preferentemente de modo que los pigmentos según la invención presenten una alta capacidad de cubrimiento. El espesor medio de los sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas que han de ser revestidos está preferiblemente en un intervalo de 50 nm a 5000 nm, preferentemente en un intervalo de 60 nm a 3000 nm y de forma especialmente preferiblemente en un intervalo de 70 nm a 2000 nm.

En un modo de realización, el espesor medio de las laminillas de vidrio como sustrato que ha de ser revestido está preferentemente en un intervalo de 750 nm a 1500 nm. Dichas laminillas de vidrio están ampliamente disponibles en el mercado. Las laminillas de vidrio más finas ofrecen otras ventajas. Los sustratos más finos conducen a un espesor total de capa menor que el de los pigmentos de color plateado según la invención. También son preferibles laminillas de vidrio cuyo espesor medio esté en un intervalo de 100 nm a 700 nm, más preferiblemente en un intervalo de 150 nm a 600 nm, de manera particularmente preferible en un intervalo de 170 nm a 500 nm y de forma totalmente preferible en un intervalo de 200 nm a 400 nm.

En otro modo de realización, el espesor medio de la mica sintética como sustrato no metálico en forma de laminillas que ha de ser revestido está preferiblemente en un intervalo de 100 nm a 700 nm, más preferiblemente en un intervalo de 120 nm a 600 nm, de forma especialmente preferible en un intervalo de 140 nm a 500 nm y de forma totalmente preferible en un intervalo de 150 nm a 450 nm.

Si se revisten sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas con un espesor medio inferior a 50 nm, por ejemplo con óxidos metálicos de alto índice de refracción, se obtienen pigmentos sumadamente sensibles a la rotura, que pueden romperse tan pronto como se incorporan al medio de aplicación, lo que a su vez provoca una reducción significativa del brillo. Además, los tiempos de revestimiento de estos sustratos finos con, por ejemplo, óxidos metálicos de alto índice de refracción son muy prolongados debido a las elevadas superficies específicas (superficie por unidad de peso de pigmento) de estos sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas, lo que provoca elevados costes de fabricación. Por encima de un espesor medio de sustrato de 5000 nm, los pigmentos pueden volverse demasiado gruesos en general. Esto puede deberse a una peor capacidad de cubrimiento específica, es decir, superficie cubierta por unidad de peso del pigmento según la invención, así como a una menor orientación plana paralela en el medio de aplicación. Una mala orientación da como resultado a su vez un brillo reducido.

El espesor medio del sustrato sintético no metálico en forma de laminillas se determina usando una película de laca endurecida en la que los pigmentos están alineados esencialmente en un plano paralelo al sustrato. Para ello se examina una sección transversal de la película de laca endurecida bajo un microscopio electrónico de barrido (MEB), en donde se determina y se promedia estadísticamente el espesor del sustrato sintético no metálico en forma de laminillas de 100 pigmentos.

Además es preferible que el sustrato sintético no metálico en forma de laminillas presente una alta luminosidad, expresada como un valor  $L^*$  de al menos 90, más preferiblemente de al menos 92, incluso más preferiblemente de al menos 95. La luminosidad se determina a través de la medición de color difuso utilizando cargas de polvo.

La superficie del sustrato sintético no metálico en forma de laminillas también es preferentemente muy lisa y está libre de bolsas de aire, roturas, fisuras y/u otros componentes que provoquen una dispersión de la luz.

En particular, las laminillas de mica sintética, que incluyen la composición indicada en la Tabla 1 dentro de los límites indicados, han demostrado ser un sustrato no metálico muy adecuado para la producción de los pigmentos de color plateado según la invención con aspecto metálico.

Los pigmentos de color plateado según la invención pueden presentar cualquier tamaño medio de partícula  $D_{50}$ . Los valores  $D_{50}$  de los pigmentos según la invención se encuentran preferentemente en un intervalo de 3 a 80  $\mu\text{m}$ . Los pigmentos según la invención presentan preferiblemente un valor  $D_{50}$  en un intervalo de 5 a 63  $\mu\text{m}$ , de forma especialmente preferible en un intervalo de 7 a 56  $\mu\text{m}$  y de forma totalmente preferible en un intervalo de 9 a 49  $\mu\text{m}$ .

Los valores  $D_{10}$  de los pigmentos según la invención están preferentemente en un intervalo de 1 a 25  $\mu\text{m}$ . Preferiblemente, los pigmentos según la invención presentan un valor  $D_{10}$  en un intervalo de 2 a 21  $\mu\text{m}$ , de forma especialmente preferible en un intervalo de 3 a 18  $\mu\text{m}$  y de forma totalmente preferible en un intervalo de 4 a 14  $\mu\text{m}$ .

Los valores  $D_{90}$  de los pigmentos según la invención están preferentemente en un intervalo de 6 a 250  $\mu\text{m}$ . Preferiblemente, los pigmentos según la invención presentan un valor  $D_{90}$  en un intervalo de 15 a 210  $\mu\text{m}$ .

El valor  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  o  $D_{90}$  de la distribución de frecuencia acumulada de la función de distribución de tamaño media en volumen, obtenida mediante métodos de difracción láser, indica que el 10 %, el 50 % y el 90 % de los pigmentos según la invención presentan un diámetro igual o menor que el valor indicado en cada caso. La curva de distribución de tamaño de los pigmentos se determina con un dispositivo de la firma Malvern (dispositivo: MALVERN Mastersizer 2000) según las instrucciones del fabricante. Las señales de luz dispersada se evaluaron mediante el método Fraunhofer.

Los pigmentos de color plateado según la invención pueden estar provistos opcionalmente de al menos una capa protectora exterior, que aumenta aún más la estabilidad del pigmento a la luz, a la intemperie y/o química. La capa protectora exterior también puede consistir en un revestimiento posterior, que facilita el manejo de los pigmentos según la invención cuando se incorporan en diferentes medios.

La capa protectora exterior de los pigmentos de color plateado según la invención puede comprender o consistir en una o dos capas de óxido metálico y/o capas de hidróxido metálico y/o capas de hidrato de óxido metálico de los elementos Si, Al, Zr o Ce. En una variante, como capa de óxido metálico más externa se aplica una capa de óxido de

silicio, preferentemente una capa de SiO<sub>2</sub>. En este contexto es particularmente preferible una secuencia en la que primero se aplica una capa de óxido de cerio, a la que luego sigue una capa de SiO<sub>2</sub>, como se describe en el documento EP 1 682 622 B1.

La capa protectora exterior también puede modificarse orgánicamente en la superficie. Por ejemplo, se pueden aplicar uno o más silanos sobre esta capa protectora exterior. Los silanos pueden ser alquilsilanos con restos alquilo ramificados o no ramificados con 1 a 24 átomos de C, preferentemente 6 a 18 átomos de C.

Los silanos también pueden consistir en silanos organofuncionales que permiten un enlace químico con un plástico, un aglutinante de una laca o pintura, etc. Estos grupos organofuncionales también se pueden designar como grupos de acoplamiento o grupos de unión funcionales y se seleccionan preferiblemente entre el grupo que consiste en hidroxilo, amino, acrílico, metacrílico, vinílico, epoxi, isocianato, ciano y mezclas de los mismos.

Los silanos organofuncionales, que se utilizan preferentemente como modificadores de superficie y que presentan grupos funcionales adecuados, están disponibles comercialmente y son producidos, por ejemplo, por la firma Evonik y vendidos con el nombre comercial "Dynasylan". Se pueden obtener otros productos de la firma Momentive (Silquest-Silane) o de la firma Wacker, por ejemplo silanos estándar y  $\alpha$ -silanos del grupo de productos GENIOSIL. Algunos ejemplos son 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (Dynasylan MEMO, Silquest A-174NT), viniltri(m)etoxisilano (Dynasylan VTMO o VTEO, Silquest A-151 o A-171), metiltri(m)etoxisilano (Dynasylan MTMS o MTES), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (Dynasylan MTMO; Silquest A-189), 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (Dynasylan GLYMO, Silquest A-187), tris[3-(trimetoxisilil)propil]isocianurato (Silquest Y-11597), tetrasulfuro de bis[3-(triethoxisilil)propilo] (Silquest A-1289), disulfuro de bis[3-(triethoxisilil)propilo] (Silquest A-1589), beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano (Silquest A-186), bis(triethoxisilil)etano (Silquest Y-9805), gamma-isocianatopropiltrimetoxisilano (Silquest A-Link 35, GENIOSIL GF40), metacriloximetiltri(m)etoxisilano (GENIOSIL XL 33, XL 36), (metacriloximetil)(m)etiltrimetoxisilano (GENIOSIL XL 32, XL 34), (isocianatometil)metildimetoxisilano, (isocianatometil)trimetoxisilano, anhídrido de ácido 3-(triethoxisilil)propilsuccínico (GENIOSIL GF 20), (metacriloximetil)metildietoxisilano, 2-acriloxietilmetildimetoxisilano, 2-metacriloxietiltrimetoxisilano, 3-acriloxipropilmetildimetoxisilano, 2-acriloxietiltrimetoxisilano, 2-metacriloxietiltriethoxisilano, 3-acriloxipropiltrimetoxisilano, 3-acriloxipropiltriopoxisilano, 3-metacriloxipropiltriethoxisilano, 3-metacriloxipropiltriacetoxisilano, 3-metacriloxipropilmetildimetoxisilano, viniltriclorosilano, viniltrimetoxisilano (GENIOSIL XL 10), viniltris(2-metoxietoxi)silano (GENIOSIL GF 58), viniltriacetoxisilano o mezclas de los mismos.

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

Sin embargo, también se pueden aplicar otros silanos organofuncionales sobre los pigmentos de color plateado según la invención.

Además, se pueden utilizar, por ejemplo, prehidrolizados acuosos disponibles comercialmente de Degussa. Estos incluyen, entre otros, aminosiloxano acuoso (Dynasylan Hydrosil 1151), siloxano acuoso aminofuncional/alquilfuncional (Dynasylan Hydrosil 2627 o 2909), siloxano acuoso diaminofuncional (Dynasylan Hydrosil 2776), siloxano acuoso epoxifuncional (Dynasylan Hydrosil 2926), oligosiloxano aminofuncional/alquilfuncional (Dynasylan 1146), oligosiloxano vinilfuncional/alquilfuncional (Dynasylan 6598), vinilsilano oligomérico (Dynasylan 6490) o silano oligomérico alquilfuncional de cadena corta (Dynasylan 9896).

En un modo de realización preferido, la mezcla de silanos organofuncionales contiene al menos un silano aminofuncional además de al menos un silano sin grupo de unión funcional. La función amino es un grupo funcional que puede formar una o más interacciones químicas con la mayoría de los grupos presentes en los aglutinantes. Esto puede incluir un enlace covalente, como por ejemplo con funciones isocianato o carboxilato del aglutinante, o enlaces de puente de hidrógeno, como con funciones OH o COOR, o incluso interacciones iónicas. Por lo tanto, una función amino es muy adecuada para unir químicamente el pigmento a diversos tipos de aglutinantes.

Para este fin son preferibles los siguientes compuestos: 3-aminopropiltrimetoxisilano (Dynasylan AMMO; Silquest A-1110), 3-aminopropiltriethoxisilano (Dynasylan AMEO), [3-(2-aminoetil)-aminopropil]trimetoxisilano (Dynasylan DAMO, Silquest A-1120), [3-(2-aminoetil)-aminopropil]triethoxisilano, trimetoxisilano triaminofuncional (Silquest A-1130), bis-(gamma-trimethoxisililpropil)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-ciclohexilaminometiltriethoxisilano (GENIOSIL XL 926), N-fenilaminometiltrimetoxisilano (GENIOSIL XL 973) o mezclas de los mismos.

En otro modo de realización preferido, el silano sin grupo de unión funcional es un alquilsilano. El alquilsilano tiene preferentemente la fórmula R<sub>(4-z)</sub>Si(X)<sub>z</sub>. Aquí z es un número entero de 1 a 3, R es una cadena de alquilo sustituida o

no sustituida, ramificada o no ramificada con 10 a 22 átomos de C y X representa un grupo halógeno y/o alcoxi. Son preferibles los alquilsilanos con cadenas de alquilo con al menos 12 átomos de C. R también puede estar unido cíclicamente a Si, en cuyo caso z suele ser 2.

- 5 Para la incorporación de pigmentos revestidos posteriormente con silanos o provistos de una capa protectora exterior en formulaciones cosméticas, se debe tener cuidado de garantizar que el silano correspondiente o el material de la capa protectora exterior estén permitidos según el reglamento sobre cosméticos.

- 10 Además de los silanos o mezclas de silanos mencionados, también pueden estar dispuestos en o sobre la superficie de los pigmentos de color plateado según la invención otros modificadores químicos orgánicos, como por ejemplo radicales alquilo sustituidos o no, poliéteres, tioéteres, siloxanos, etc. y mezclas de los mismos. Sin embargo, también se pueden aplicar sobre la superficie del pigmento modificadores químicos inorgánicos (por ejemplo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{ZrO}_2$  o mezclas de los mismos), que pueden, por ejemplo, aumentar la dispersabilidad y/o la compatibilidad en el medio de aplicación respectivo.

- 15 Mediante modificación de la superficie se puede cambiar y/o ajustar, por ejemplo, el carácter hidrófilo o hidrófugo de la superficie del pigmento. Por ejemplo, las propiedades pelculantes o no pelculantes de los pigmentos de color plateado según la invención se pueden modificar y/o ajustar mediante modificación de la superficie. Por pelculación se entiende que los pigmentos según la invención se disponen en un medio de aplicación, por ejemplo una laca o una tinta de impresión, en o cerca del límite o la superficie del medio de aplicación.

- 20 Los modificadores de superficie también pueden presentar grupos químicos reactivos, como por ejemplo grupos acrilato, metacrilato, vinilo, isocianato, ciano, epoxi, hidroxilo, amino o mezclas de los mismos. Estos grupos químicamente reactivos posibilitan una unión química, en particular la formación de enlaces covalentes, con el medio de aplicación o con componentes del medio de aplicación, como por ejemplo aglutinantes. De este modo se pueden mejorar, por ejemplo, las propiedades químicas y/o físicas de lacas, pinturas o tintas de impresión endurecidas, como la resistencia a las influencias ambientales como la humedad, la luz solar, la resistencia a los rayos UV, etc., o a las influencias mecánicas, por ejemplo arañazos, etc.

- 25 La reacción química entre los grupos químicamente reactivos y el medio de aplicación o componentes del medio de aplicación se puede inducir, por ejemplo, mediante irradiación de energía, por ejemplo en forma de radiación UV y/o calor.

- 30 En otro modo de realización, la presente invención comprende pigmentos de color plateado basados en sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas que están revestidos con una capa que contiene dióxido de titanio y una capa de ilmenita, y presentan en el pigmento, con respecto al peso total de los pigmentos, un contenido de compuestos de hierro, calculado como hierro elemental, inferior al 5 % en peso y, dependiendo del revestimiento, una relación en peso de hierro/titanio según

$$\frac{\text{Contenido de hierro (\% en peso)}}{\text{Contenido de titanio (\% en peso)}} \cdot \text{Proporción del revestimiento (\% en peso)} \quad (I)$$

en un intervalo de 3 a 6.

- 35 En otro modo de realización, la divulgación incluye pigmentos de color plateado basados en laminillas de mica sintética, que se obtienen después de revestirse con un compuesto de estaño soluble en agua, un compuesto de titanio soluble en agua e *in situ* un compuesto de hierro soluble en agua después de calcinación en condiciones reductoras, en donde los pigmentos se caracterizan por su tono plateado neutro y sus bajos valores cromáticos con una geometría de medición de  $110^\circ$ , con respecto al ángulo de incidencia de la luz irradiada a  $45^\circ$ , de  $C^*_{110} \leq 2,4$ , medido mediante aplicaciones de laca sobre chapas metálicas.

En otro modo de realización, la divulgación incluye pigmentos de color plateado basados en laminillas de mica sintética con una luminosidad  $L^*$  superior a 90, preferentemente superior a 92, de forma especialmente preferible superior a 95, que confieren a un sistema de laca un efecto de purpurina excepcionalmente intenso después de la aplicación y el secado.

- 45 En otro modo de realización, la divulgación incluye pigmentos de color plateado, cuyo aspecto óptico no se puede distinguir o solo se distingue de manera insignificante de los pigmentos con efecto metálico y cuyo índice de fluctuación dependiendo del tamaño medio de partícula  $D_{50}$  es casi idéntico al de los pigmentos con efecto de aluminio.

- 50 En un modo de realización preferido, la capa que contiene ilmenita de los pigmentos de color plateado según la invención se encuentra en el lado exterior de la estructura de capas y, opcionalmente, está rodeada por al menos una capa protectora. En un modo de realización especialmente preferido, los pigmentos de color plateado según la invención contienen una única capa de dióxido de titanio en la modificación de rutilo, una única capa que contiene ilmenita, opcionalmente al menos una capa protectora, teniendo lugar una penetración al menos parcial entre la capa de dióxido de titanio y la capa que contiene ilmenita, y existiendo un gradiente de concentración entre las dos capas.

Los pigmentos de color plateado según la invención también se pueden utilizar ventajosamente en mezclas con pigmentos blancos, coloreados y negros transparentes y opacos, así como con otros pigmentos de efecto.

Los pigmentos de color plateado según la invención se pueden utilizar para producir preparaciones de pigmento y preparaciones secas.

5 Además, los pigmentos de color plateado según la invención se pueden utilizar, por ejemplo, en formulaciones cosméticas, plásticos, materiales cerámicos, vidrios y composiciones de revestimiento como pinturas, tintas de impresión, por ejemplo para impresión por offset, serigrafía, huecogrado, flexografía, impresión de seguridad, para broncear, en tintas, en tóner, lacas, por ejemplo lacas para automóviles o revestimientos en polvo, para marcar con láser papel y plásticos, para colorear semillas, para colorear alimentos o productos farmacéuticos o para colorear láminas (agrícolas), lonas o textiles.

10 En las formulaciones cosméticas, los pigmentos de color plateado según la invención se pueden combinar con materias primas, sustancias auxiliares y principios activos adecuados para la aplicación respectiva. La concentración de los pigmentos de color plateado según la invención en la formulación puede oscilar entre el 0,001 % en peso para productos que se aclaran y el 40,0 % en peso para productos que no se aclaran, en cada caso con respecto al peso total de la formulación.

15 Los pigmentos de color plateado según la invención son particularmente adecuados para su uso en cosméticos, tales como polvos corporales, polvos faciales, polvos compactos y sueltos, maquillaje facial, cremas en polvo, maquillajes en crema, maquillajes en emulsión, maquillajes con cera, bases de maquillaje, maquillajes en espuma, colorete para mejillas, maquillaje de ojos tales como sombra de ojos, rímel, delineador de ojos, delineador de ojos líquido, lápiz de cejas, bálsamo labial, lápiz de labios, brillo labial, delineador de labios, composiciones para el peinado del cabello tales como laca para el cabello, espuma para el cabello, gel para el cabello, cera para el cabello, mascarilla para el cabello, tintes de cabello permanentes o semipermanentes, tintes de cabello temporales, composiciones para el cuidado de la piel tales como lociones, geles, emulsiones y composiciones de esmalte de uñas.

20 Para conseguir efectos cromáticos especiales, en aplicaciones cosméticas se pueden utilizar, además de los pigmentos de color plateado según la invención, otros colorantes y/o pigmentos de efecto convencionales y/o mezclas de los mismos en proporciones variables. Como pigmentos de efecto convencionales se pueden utilizar, por ejemplo, pigmentos nacarados comercialmente disponibles basados en laminillas de mica natural revestidas con óxidos metálicos de alto índice de refracción (tales como, por ejemplo, el grupo de productos Prestige, de la firma Sudarshan Chemical Industries Limited, India), laminillas de BiOCl, laminillas de TiO<sub>2</sub>, pigmentos nacarados a base de laminillas de mica sintética revestidas con óxidos metálicos de alto índice de refracción (como por ejemplo el grupo de productos SynCrystal, de la firma Eckart) o a base de laminillas de vidrio revestidas con óxidos metálicos de alto índice de refracción (como por ejemplo el grupo de productos MIRAGE, de la firma Eckart), a base de laminillas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- o SiO<sub>2</sub> revestidas con óxidos metálicos de alto índice de refracción o a base de laminillas de BiOCl o TiO<sub>2</sub> revestidas con óxidos metálicos de alto y/o bajo índice de refracción. Además, también se pueden añadir pigmentos con efecto metálico, como por ejemplo el grupo de productos Visionaire, de la firma Eckart. Los colorantes se pueden seleccionar entre pigmentos inorgánicos u orgánicos.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos pretenden explicar la invención con más detalle, pero sin limitarla. Todos los porcentajes deben entenderse como % en peso.

40 I Producción de los sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas y los pigmentos

#### Ejemplo 1

##### *Producción y clasificación de mica sintética fluoroflogopita $KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$*

45 Cuarenta partes de sílice anhidra, 30 partes de óxido de magnesio, 13 partes de óxido de aluminio y 17 partes de hexafluorosilicato de potasio se mezclaron y fundieron a 1500 °C. Después de enfriar a 1350 °C, comenzó la cristalización de fluoroflogopita ( $KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$ ). A continuación, la fluoroflogopita se trituró y se deslaminó utilizando un triturador de laboratorio de la firma American Cyanamid Company.

La fluoroflogopita en forma de laminillas así obtenida se calcinó durante una hora en un horno de mufla a 1100 °C y luego se clasificó mediante tamices de laboratorio.

50 Durante la clasificación se obtuvieron dos fracciones con la siguiente distribución granulométrica (MALVERN Mastersizer MS 2000):

Fracción 1: D<sub>10</sub> = 11,4 μm, D<sub>50</sub> = 21,8 μm, D<sub>90</sub> = 40,0 μm;

Fracción 2: D<sub>10</sub> = 5,6 μm, D<sub>50</sub> = 12,2 μm, D<sub>90</sub> = 24,8 μm.

La composición de las laminillas de mica sintética, medida mediante XRF, se puede encontrar en la Tabla 3.

## Ejemplo 2

*Producción de mica sintética fluoroflogopita  $\text{KMg}_{2,5}(\text{AlSi}_2\text{O}_{10})\text{F}_2$* 

5 Treinta partes de sílice anhidra, 25 partes de óxido de magnesio, 10 partes de óxido de aluminio y 15 partes de hexafluorosilicato de potasio se mezclaron entre sí y se fundieron a 1500 °C. Luego, la mezcla líquida se cristalizó lentamente a temperaturas de 1350 °C para producir fluoroflogopita sintética ( $\text{KMg}_{2,5}(\text{AlSi}_2\text{O}_{10})\text{F}_2$ ). Los grumos de mica sintética obtenidos se trituraron y a continuación se deslaminaron usando un triturador de laboratorio de la firma American Cyanamid Company.

La fluoroflogopita en forma de laminillas obtenida de esta manera se calcinó a continuación durante una hora en un horno de mufla a 1100 °C y luego se clasificó correspondientemente mediante tamices de laboratorio.

10 Durante la clasificación se obtuvieron dos fracciones con la siguiente distribución granulométrica (MALVERN Mastersizer MS 2000):

Fracción 1:  $D_{10} = 10,2 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 20,7 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 42,2 \mu\text{m}$ ;

Fracción 2:  $D_{10} = 6,5 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 13,4 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 25,8 \mu\text{m}$ .

La composición de las laminillas de mica sintética, medida mediante XRF, se puede encontrar en la Tabla 3.

## 15 Ejemplo 3

*Clasificación de laminillas de vidrio*

Una suspensión de 200 g de laminillas de vidrio (espesor promedio: 1  $\mu\text{m}$ , desviación estándar del espesor: aproximadamente 40 %) en agua desmineralizada (aproximadamente 3 % en peso) se clasificó mediante un tamiz de 100  $\mu\text{m}$  y el paso de tamiz se tamizó de nuevo mediante un tamiz de 63  $\mu\text{m}$ . Este paso de tamiz se tamizó a su vez  
20 mediante un tamiz de 36  $\mu\text{m}$ . Este procedimiento de tamizado se repitió dos veces con el residuo del tamiz obtenido en el tamiz de 36  $\mu\text{m}$ . De este modo se obtuvo una fracción de laminillas de vidrio que presentaba la siguiente distribución granulométrica (MALVERN Mastersizer MS 2000):  $D_{10} = 17 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 33 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 59 \mu\text{m}$ .

## Ejemplo 4

*Revestimiento de la mica sintética del Ejemplo 1 con ilmenita*

25 Se suspendieron 270 g de la mica sintética del Ejemplo 1 (Fracción 1) en 1350 ml de agua desmineralizada y la suspensión se calentó a 80 °C con agitación turbulenta. El valor pH se redujo a 1,9 con ácido clorhídrico diluido. Luego se depositó una capa de "SnO<sub>2</sub>" sobre la superficie del sustrato. Esta capa se formó añadiendo una solución de 3 g de  $\text{SnCl}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$  (en 10 ml de HCl concentrado más 50 ml de agua desmineralizada) con la adición simultánea de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10 %. Luego se redujo el pH a 1,6 con ácido clorhídrico diluido, acto  
30 seguido se añadió a la suspensión una solución de 400 ml de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2$ /l agua desmineralizada) y al mismo tiempo una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10 %. Una vez finalizado el revestimiento, la agitación continuó durante 1 hora y a continuación se ajustó el pH a 2,9 con una solución diluida de hidróxido de sodio. Luego se añadieron a la suspensión 30 ml de  $\text{FeCl}_3$  (280 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /l agua desmineralizada) y al mismo tiempo una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10 %, se agitó durante 1 hora, se filtró y la torta de filtración se lavó con agua  
35 desmineralizada. La torta de filtración se calcinó a 800 °C bajo una atmósfera gaseosa de una mezcla de nitrógeno e hidrógeno (70 %  $\text{N}_2$ /30 %  $\text{H}_2$ ) en un horno tubular durante 2 horas. Se obtuvieron pigmentos de color plateado de brillo sumamente alto con aspecto metálico. Los pigmentos presentaban la siguiente distribución granulométrica (MALVERN Mastersizer MS 2000):  $D_{10} = 12,4 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 23,9 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 43,1 \mu\text{m}$ .

## Ejemplo 5

40 *Revestimiento de la mica sintética del Ejemplo 2 con ilmenita*

Se suspendieron 270 g de la mica sintética del Ejemplo 2 (Fracción 2) en 2000 ml de agua desmineralizada y se calentaron a 80 °C con agitación turbulenta. El pH se redujo a 1,9 con ácido clorhídrico diluido. Luego se depositó una capa de "SnO<sub>2</sub>" sobre la superficie del sustrato. Esta capa se formó añadiendo una solución de 5 g de  $\text{SnCl}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$  (en 10 ml de HCl concentrado más 50 ml de agua desmineralizada) con adición simultánea de una solución acuosa  
45 de hidróxido de sodio al 10 %. Después se añadió a la suspensión una solución de 650 ml de  $\text{TiCl}_4$  (200 g de  $\text{TiO}_2$ /l agua desmineralizada) y al mismo tiempo una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10 %. Una vez finalizado el revestimiento, la agitación continuó durante 1 hora y a continuación se ajustó el pH a 2,9 con una solución diluida de hidróxido de sodio. Luego se añadieron a la suspensión 30 ml de  $\text{FeCl}_3$  (280 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /l agua desmineralizada) y al mismo tiempo una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10 %, se agitó durante 1 hora, se filtró y la torta de filtración  
50 se lavó con agua desmineralizada. La torta de filtración se calcinó a 800 °C en un horno tubular bajo una atmósfera gaseosa de una mezcla de nitrógeno e hidrógeno (70 %  $\text{N}_2$ /30 %  $\text{H}_2$ ) durante 2 horas.

Se obtuvieron pigmentos de color plateado brillantes, con aspecto metálico y alta capacidad de cubrimiento. Los pigmentos presentaban la siguiente distribución granulométrica (MALVERN Mastersizer MS 2000):  $D_{10} = 7,3 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 13,3 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 25,4 \mu\text{m}$ .

#### Ejemplo 6

#### 5 *Revestimiento de las laminillas de vidrio del Ejemplo 3 con ilmenita*

Se suspendieron 200 g de laminillas de vidrio del Ejemplo 3 en 1800 ml de agua desmineralizada y se calentaron a 70 °C con agitación turbulenta. El pH se redujo a 1,9 con ácido clorhídrico diluido. Luego se depositó una capa de "SnO<sub>2</sub>" sobre la superficie del sustrato. Esta capa se formó añadiendo una solución de 5 g de SnCl<sub>4</sub> × 5H<sub>2</sub>O (en 15 ml de HCl concentrado más 65 ml de agua desmineralizada) con adición simultánea de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10 %. Luego se agitó la mezcla durante 10 minutos y después se añadió una solución de 100 ml de TiCl<sub>4</sub> (200 g de TiO<sub>2</sub>/l agua desmineralizada) a la suspensión en paralelo con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10 %. Una vez finalizado el revestimiento, la agitación continuó durante 1 hora y luego se ajustó el pH a 2,9 con una solución diluida de hidróxido de sodio. Después se añadieron a la suspensión 10 ml de FeCl<sub>3</sub> (280 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/l agua desmineralizada) en paralelo con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10 %, se agitó durante 1 hora, se filtró y la torta de filtración se lavó con agua desmineralizada. La torta de filtración se calcinó a 550 °C bajo una atmósfera gaseosa de una mezcla de nitrógeno e hidrógeno (70 % N<sub>2</sub>/30 % H<sub>2</sub>) en un horno tubular durante 2 horas.

Se obtuvieron pigmentos de color plateado con un brillo sumamente intenso, fuerte efecto de purpurina y aspecto metálico. Los pigmentos presentaban la siguiente distribución granulométrica (MALVERN Mastersizer MS 2000):  $D_{10} = 18,4 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 34,3 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 61,4 \mu\text{m}$ .

#### 20 Ejemplo Comparativo 1

*Revestimiento de mica moscovita natural con la distribución granulométrica según MALVERN Mastersizer MS 2000:  $D_{10} = 11,0 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 23,1 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 44,4 \mu\text{m}$  con ilmenita*

El revestimiento se llevó a cabo de manera idéntica a la descrita en el Ejemplo 7 del documento WO 2004/099319 A2.

Se obtuvieron pigmentos nacarados cubrientes de color plateado con bajo brillo y bajo índice de fluctuación. Los pigmentos presentaban la siguiente distribución granulométrica (MALVERN Mastersizer MS 2000):  $D_{10} = 11,6 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 24,2 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 46,7 \mu\text{m}$ .

#### Ejemplo Comparativo 2

Pigmento de efecto de aluminio Stapa Metallux 2154, de la firma Eckart. Los pigmentos presentan la siguiente distribución granulométrica (Cilas 1064):  $D_{10} = 12,4 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 19,8 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 30,0 \mu\text{m}$ .

#### 30 Ejemplo Comparativo 3

Pigmento nacarado revestido con ilmenita Iriodin 9602 WR, de la firma Merck. Los pigmentos presentan la siguiente distribución granulométrica (MALVERN Mastersizer MS 2000):  $D_{10} = 10,1 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 21,3 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 40,8 \mu\text{m}$ .

#### Ejemplo Comparativo 4

Pigmento nacarado revestido con ilmenita Iriodin 9612 WR, de la firma Merck. Los pigmentos presentan la siguiente distribución granulométrica (MALVERN Mastersizer MS 2000):  $D_{10} = 3,0 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 6,4 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 12,4 \mu\text{m}$ .

#### Ejemplo Comparativo 5

Pigmento nacarado plateado Phoenix CFE 1001, de la firma Eckart. Los pigmentos presentan la siguiente distribución granulométrica (MALVERN Mastersizer MS 2000):  $D_{10} = 9,6 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 20,3 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 38,3 \mu\text{m}$ .

#### Ejemplo Comparativo 6

40 *Revestimiento de mica moscovita natural con la distribución granulométrica según MALVERN Mastersizer MS 2000:  $D_{10} = 11,0 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 23,1 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 44,4 \mu\text{m}$  con ilmenita*

El revestimiento se llevó a cabo de manera idéntica al Ejemplo 1 del documento WO 2004/099319 A2.

Se obtuvieron pigmentos nacarados de color plateado, tirando a violeta, con poco brillo y un bajo índice de fluctuación. Los pigmentos presentan la siguiente distribución granulométrica (MALVERN Mastersizer MS 2000):  $D_{10} = 11,4 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 23,8 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 45,7 \mu\text{m}$ .

#### Ejemplo Comparativo 7

Idéntico al pigmento nacarado multicapa del Ejemplo 10 del documento DE 10 2009 037 935 A1; tamaño medio de partícula (MALVERN Mastersizer MS 2000):  $D_{50} = 29,2 \mu\text{m}$ .

## Ejemplo Comparativo 8

Idéntico al pigmento nacarado del Ejemplo 1a del documento DE 10 2009 049 413 A1; tamaño medio de partícula (MALVERN Mastersizer MS 2000):  $D_{50} = 3,2 \mu\text{m}$ .

II Caracterización de los sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas y de los pigmentos de los ejemplos y ejemplos comparativos

Ila Medición del tamaño de partículas

La curva de distribución de tamaños de los sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas y de los pigmentos se determinó con un dispositivo de la firma Malvern (dispositivo: MALVERN Mastersizer 2000) según las instrucciones del fabricante. Para ello se añadieron con agitación constante con una pipeta Pasteur a la celda de preparación de muestras del dispositivo de medición aproximadamente 0,1 g del sustrato o pigmento correspondiente como suspensión acuosa, sin adición de agentes dispersantes, y se midieron varias veces. Los valores medios resultantes se formaron a partir de los resultados de medición individuales. Las señales de luz dispersada se evaluaron mediante el método Fraunhofer.

La curva de distribución de tamaño del pigmento de efecto metálico (en forma de pasta) del Ejemplo Comparativo 2 se midió usando un dispositivo de la firma Quantachrome (dispositivo: Cilas 1064) según las instrucciones del fabricante. Para ello se suspendieron aproximadamente 1,5 g del pigmento en isopropanol, se trataron durante 300 s en un baño de ultrasonidos (dispositivo: Sonorex IK 52, de la firma Bandelin) y a continuación se añadieron con una pipeta Pasteur a la celda de preparación de muestras del dispositivo de medición y se midieron varias veces. Los valores medios resultantes se formaron a partir de los resultados de medición individuales. Las señales de luz dispersada se evaluaron mediante el método Fraunhofer.

Por el tamaño medio  $D_{50}$ , en el contexto de esta invención se entiende el valor  $D_{50}$  de la distribución de frecuencia acumulada de la función de distribución de tamaño promediada en volumen obtenida mediante métodos de difracción láser. El valor  $D_{50}$  indica que el 50 % de los sustratos o pigmentos sintéticos no metálicos en forma de laminillas presenta un diámetro igual o menor que el valor especificado, por ejemplo 20  $\mu\text{m}$ . En consecuencia, el valor  $D_{90}$  indica que el 90 % de los sustratos o pigmentos presenta un diámetro igual o menor que el valor respectivo. Además, el valor  $D_{10}$  indica que el 10 % de los sustratos o pigmentos presenta un diámetro igual o menor que los valores respectivos.

Ilb Determinación del espesor medio de los sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas

Para determinar el espesor medio de los sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas, los sustratos o los pigmentos se incorporaron al 10 % en peso en una laca transparente 2K Autoclear Plus HS, de la firma Sikkens, con un pincel de vaina, se aplicaron sobre una lámina con ayuda de una rasqueta en espiral (espesor de película húmeda de 26  $\mu\text{m}$ ), y se secaron. Después 24 horas de secado, se hicieron secciones transversales a partir de estas aplicaciones mediante desprendimiento con rasqueta y se midieron usando un microscopio electrónico de barrido. En este contexto se midieron al menos 100 partículas de pigmento para obtener una estadística significativa. El espesor promedio de las laminillas de mica sintética utilizadas como sustrato se puede encontrar en la Tabla 2.

Tabla 2

|          | Ejemplo 1<br>Fracción 1<br>Espesor medio<br>[nm] | Ejemplo 1<br>Fracción 2<br>Espesor medio<br>[nm] | Ejemplo 2<br>Fracción 1<br>Espesor medio<br>[nm] | Ejemplo 2<br>Fracción 2<br>Espesor medio<br>[nm] |
|----------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| $D_{10}$ | 289                                              | 154                                              | 321                                              | 138                                              |
| $D_{50}$ | 434                                              | 219                                              | 443                                              | 209                                              |
| $D_{90}$ | 734                                              | 318                                              | 779                                              | 294                                              |

La indicación  $D_{10}$  significa aquí que el 10 % de los sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas presentan un espesor medio que es igual o menor que el valor especificado. En consecuencia, el valor  $D_{50}$  o  $D_{90}$  indica aquí que el 50 % o el 90 %, respectivamente, de los sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas tienen un espesor medio igual o menor que el valor especificado.

Ilc Determinación del contenido de óxidos metálicos

Los contenidos de óxidos metálicos de los sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas o de los pigmentos se determinaron mediante análisis de fluorescencia de rayos X (XRF).

Para ello, el sustrato o el pigmento se incorporaron en una pastilla de vidrio de tetraborato de litio, se fijaron en vasos medidores de muestras sólidas y se midieron. Como dispositivo de medición se utilizó el dispositivo Advantix ARL, de la firma Thermo Scientific.

Tabla 3: Contenidos de óxidos metálicos según XRF de las laminillas de mica sintética utilizadas como sustrato

| Óxido de metal                 | Ejemplo 1 (% en peso) | Ejemplo 2 (% en peso) |
|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| TiO <sub>2</sub>               | < 0,1                 | < 0,1                 |
| SnO <sub>2</sub>               | < 0,1                 | < 0,1                 |
| SiO <sub>2</sub>               | 42,1                  | 20,3                  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12,2                  | 8,1                   |
| K <sub>2</sub> O               | 11,0                  | 15,9                  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,1                   | 0,1                   |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | < 0,1                 | < 0,1                 |
| CeO <sub>2</sub>               | < 0,1                 | < 0,1                 |
| CaO                            | 0,1                   | < 0,1                 |
| MgO                            | 31,6                  | 27,6                  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,2                   | 0,4                   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | < 0,1                 | < 0,1                 |
| MnO                            | < 0,1                 | < 0,1                 |

5

Cada uno de los porcentajes en peso indicados en la Tabla 3 se refiere al peso total del sustrato no metálico en forma de laminillas.

Tabla 4: Contenido de óxido de magnesio de los pigmentos según XRF

|                       | MgO (% en peso) |
|-----------------------|-----------------|
| Ejemplo 4             | 19,6            |
| Ejemplo 5             | 17,1            |
| Ejemplo Comparativo 1 | 0,3             |
| Ejemplo Comparativo 3 | 0,3             |
| Ejemplo Comparativo 4 | 0,2             |
| Ejemplo Comparativo 5 | 0,3             |

10 Cada uno de los porcentajes en peso indicados en la Tabla 4 se refiere al peso total del pigmento respectivo.

Tabla 5: Relación en peso hierro/titanio de los pigmentos

|                                               | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 | Ejemplo 6 | Ejemplo Comparativo 1 | Ejemplo Comparativo 3 | Ejemplo Comparativo 4 | Ejemplo Comparativo 5 |
|-----------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(% en peso) | 2,9       | 3,2       | 2,8       | 4,3                   | 5,9                   | 9,9                   | 3,7                   |
| FeTiO <sub>3</sub><br>(% en peso)             | 5,4       | 6,1       | 5,3       | 8,1                   | 11,3                  | 18,8                  | 7,1                   |
| Fe<br>(% en peso),<br>calculado               | 2,0       | 2,2       | 2,0       | 3,0                   | 4,1                   | 6,9                   | 2,6                   |
| TiO <sub>2</sub><br>(% en peso)               | 23,9      | 33,4      | 9,7       | 30,2                  | 24,7                  | 30,4                  | 28,0                  |
| Relación en<br>peso Fe/Ti                     | 0,14      | 0,11      | 0,34      | 0,17                  | 0,28                  | 0,38                  | 0,16                  |
| Relación en<br>peso Fe/Ti<br>(capa)           | 4,37      | 4,21      | 4,60      | 6,16                  | 9,54                  | 16,28                 | 5,01                  |

Las proporciones en peso indicadas en la Tabla 5 se refieren al peso total del pigmento.

- 5 Los valores de hierro indicados en la Tabla 5 son valores convertidos a hierro elemental. Para ello, los contenidos de todos los compuestos de hierro detectables en el pigmento mediante XRF se convirtieron a hierro elemental.

Para calcular la relación en peso de Fe/Ti indicada en la Tabla 5, el contenido de óxido de titanio del pigmento medido usando XRF se convirtió a titanio elemental.

- 10 En el caso de la relación en peso Fe/Ti (capa) indicada en la Tabla 5 se tuvo en cuenta la proporción de revestimiento de los pigmentos según

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

La proporción del revestimiento (% en peso) se define a partir del peso total del pigmento (100 % en peso) menos la proporción del sustrato (% en peso).

IId Determinación de los contenidos de plomo mediante AAS sólidos

- 15 El contenido de plomo de las laminillas de mica sintética o de los pigmentos basados en laminillas de mica sintética se determinó mediante espectrometría de absorción atómica con tubo de grafito sólido. El dispositivo utilizado fue un ZEENIT 650 con un muestreador de sólidos SSA 600 (fabricante: Analytik Jena). Los contenidos correspondientes de las laminillas de mica sintética o de los pigmentos basados en las mismas según la invención se pueden consultar en la Tabla 6.

20

Tabla 6

|           | Contenido de plomo [ppm] |
|-----------|--------------------------|
| Ejemplo 1 | < 1                      |
| Ejemplo 2 | < 1                      |

|           | Contenido de plomo [ppm] |
|-----------|--------------------------|
| Ejemplo 4 | < 1                      |
| Ejemplo 5 | < 1                      |

#### Ile Determinación de la resistencia química

La resistencia química de los pigmentos de los ejemplos y ejemplos comparativos se determinó mediante aplicaciones de laca sobre chapas metálicas. Se incorporaron por agitación 6 g del pigmento respectivo (en forma de polvo) en una mezcla de 90 g de una laca húmeda convencional a base de acrilatos hidroxifuncionales (laca CSR, incolora) y 10 g de acetato de butilo 85. Luego se ajustó la viscosidad a 17" en una copa DIN de 4 mm usando una mezcla de acetato de butilo 85 y xileno en una proporción de 1:1.

De manera análoga a IIIa, sobre las chapas metálicas se aplicaron 100 g de esta laca mediante un pulverizador automático. Después del revestimiento, las chapas metálicas se cocieron a 80 °C durante 30 minutos. Después de 24 horas se añadieron a la chapa metálica una gota de HCl al 10 % en peso y una gota de solución de hidróxido sódico 1 M. Después de un tiempo de actuación de 0,5 h, 1 h, 2 h y 3 h, las gotas de HCl o NaOH se lavaron con agua desmineralizada y las chapas metálicas se evaluaron visualmente en función del daño de la capa de laca. Los daños extremadamente graves, es decir, la disolución completa del pigmento, se calificaron con 10 y ninguna diferencia con la chapa metálica sin tratar se calificó con 0. Los resultados de esta evaluación visual se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7: Resistencia química

| Pigmento según        | Resistencia química |       |       |
|-----------------------|---------------------|-------|-------|
|                       | Ácido               | Lejía | Total |
| Ejemplo 4             | 0                   | 0     | 0     |
| Ejemplo 5             | 0                   | 2     | 2     |
| Ejemplo 6             | 0                   | 1     | 1     |
| Ejemplo Comparativo 1 | 0                   | 4     | 4     |
| Ejemplo Comparativo 2 | 5                   | 10    | 15    |
| Ejemplo Comparativo 3 | 0                   | 6     | 6     |
| Ejemplo Comparativo 4 | 3                   | 4     | 7     |
| Ejemplo Comparativo 5 | 0                   | 0     | 0     |
| Ejemplo Comparativo 6 | 0                   | 3     | 3     |

Los pigmentos según la invención y el pigmento nacarado transparente de color plateado convencional de la serie Phoenix de la firma Eckart (Ejemplo Comparativo 5) se caracterizan por su resistencia química sumamente alta.

#### II f Resistencia a la temperatura

Para comprobar la resistencia a la temperatura, los pigmentos se almacenaron en cada caso durante 30 minutos a temperaturas de 100 °C y 200 °C. Por medio de desprendimiento con rasqueta del pigmento respectivo en una laca de nitrocelulosa convencional (Dr. Renger Erco Bronzemischlack 2615e; de la firma Morton, nivel de pigmentación del 10 % en peso, con respecto al peso total de la laca húmeda) sobre tarjetas de cubrimiento en blanco y negro (Byko-Chart 2853, de la firma Byk Gardner), se evaluó visualmente cualquier cambio de color eventualmente presente.

En este contexto se comprobó que al desprender con rasqueta los pigmentos de color plateado según la invención no se observó ningún cambio de color después del almacenamiento de los pigmentos a 100 °C ni después del almacenamiento de los pigmentos a 200 °C.

IIg Luminosidad L\*

- 5 La luminosidad L\* de los sustratos sintéticos no metálicos en forma de laminillas se midió a través de medición difusa del color de las cargas de polvo respectivas con el dispositivo de medición del color CR 310, de la firma Konica Minolta.

Tabla 8

|           | Luminosidad L* difusa |
|-----------|-----------------------|
| Ejemplo 1 | 97,6                  |
| Ejemplo 2 | 98,4                  |
| Ejemplo 3 | 96,7                  |

IIh Medición de color difusa

- 10 Los valores de luminosidad L\*, a\* y b\* y el croma se determinaron mediante medición de color difusa de las cargas de polvo respectivas utilizando un dispositivo de medición de color CM700d, de la firma Konica Minolta.

Tabla 9

| Ejemplo/Ejemplo Comparativo | L*   | a*   | b*   | C*   | h°    |
|-----------------------------|------|------|------|------|-------|
| Ejemplo 6                   | 48,9 | -0,3 | 0,1  | 0,3  | 165,2 |
| Ejemplo Comparativo 7       | 49,5 | 12,4 | 14,3 | 19,0 | 49,2  |
| Ejemplo Comparativo 3       | 60,8 | -0,5 | 1,5  | 1,6  | 108,1 |
| Ejemplo Comparativo 4       | 50,6 | -1,6 | -4,1 | 4,4  | 249,4 |

- 15 El Ejemplo 6 según la invención se caracteriza por valores bajos de a\* y b\* y, por consiguiente, también por valores bajos de croma. Aunque el pigmento nacarado multicapa del Ejemplo Comparativo 7 presenta un color de interferencia plateado, todavía se puede ver claramente a partir del valor cromático que el pigmento presenta un color de absorción marrón rojizo. A diferencia del Ejemplo 6 según la invención, en los Ejemplos Comparativos 3 y 4 también se incrementa siempre al menos uno de los valores C\*, a\* o b\*, de modo que en este caso también se pudo demostrar la tonalidad de color visualmente perceptible a través de técnicas de medición.

- 20 III Resistencia a la corrosión

- 25 La resistencia a la corrosión de los pigmentos de color plateado según la invención se determinó mediante determinación del comportamiento de formación de gases en un sistema acuoso de gel de carbómero. Para ello se preparó en primer lugar bajo agitación un gel de carbómero compuesto por un 0,7 % en peso de formador de gel Aristoflex AVC, de la firma Clariant, y un 99,3 % en peso de agua desmineralizada. A continuación se añadió al gel de carbómero, bajo agitación, una suspensión de un 23 % en peso de pigmento de color plateado y un 77 % en peso de agua desmineralizada. A esta mezcla se le añadió un 1 % en peso, con respecto al peso total, del conservante Uniphen P-23 para evitar una contaminación microbiana y, en caso dado, una falsificación del resultado de medición debido a la excreción de gases por parte de los microbios. A continuación se introdujeron 300 g de la mezcla así obtenida en una botella de lavado de gas, se selló con un contador de burbujas de gas de doble cámara y después se calentó a 40 °C en un baño de agua. El desprendimiento de gas se determinó durante un período de 30 días. Después de estos 30 días no se observó ninguna formación de gas en los pigmentos de color plateado.

La prueba se considera superada si se produce un desprendimiento de gas < 10 ml después de 30 días. Lo ideal es que no se observe ninguna formación de gas.

III Caracterización del efecto óptico de los pigmentos de los ejemplos y ejemplos comparativos

- 35 IIIa Determinación de la fluctuación claro/oscuro (índice de fluctuación)

El índice de fluctuación de los pigmentos de los ejemplos y ejemplos comparativos se determinó mediante aplicaciones de laca sobre chapas metálicas. Se incorporaron 6 g del pigmento respectivo (en forma de polvo) por agitación en una mezcla de 90 g de una laca húmeda convencional a base de acrilatos hidroxifuncionales (laca CSR, incolora) y 10 g de acetato de butilo 85. Luego se ajustó la viscosidad a 17" en una copa DIN de 4 mm usando 25 g de una mezcla de acetato de butilo 85 y xileno en una proporción de 1:1.

En cada caso se aplicaron 100 g de esta laca sobre chapas metálicas mediante una pistola pulverizadora automática y una pistola pulverizadora LP-90 con ajuste de aguja 1.3.5 (ambas de la firma Languth) a una presión de 0,4 Mpa (4 bares) (6 pasadas). Después de un tiempo de ventilación de 15 minutos se aplicó otra capa de laca transparente (70 g de KL Autoclear Plus y 42 g de endurecedor P25, cada uno de la firma Sikkens) con una presión de 0,4 Mpa (4 bares) en 3 pasadas (ajuste de aguja: 2.0.3). Después del revestimiento, las chapas metálicas se cocieron a 80 °C durante 30 minutos.

El índice de fluctuación se define según Alman de la siguiente manera (S. Schellenberger, M. Entenmann, A. Hennemann, P. Thometzek, Farbe und Lack, 04/2007, pág. 130):

$$\text{Índice de fluctuación} = 2,69 \cdot (L_{E1} - L_{E3})^{1,11} / L_{E2}^{0,86}$$

donde  $L_{E1}$  representa la luminosidad del ángulo de medición cercano al brillo ( $E1 = 15^\circ$  con respecto al ángulo de brillo),  $L_{E2}$  representa la luminosidad del ángulo de medición entre el ángulo cercano al brillo y el ángulo alejado del brillo ( $E2 = 45^\circ$  con respecto al ángulo de brillo) y  $L_{E3}$  representa la luminosidad del ángulo de medición alejado del brillo ( $E3 = 110^\circ$  respecto al ángulo de brillo).

Cuanto mayor sea el valor numérico del índice de fluctuación, más pronunciada será la fluctuación claro/oscura.

Para determinar el índice de fluctuación se midió la luminosidad  $L^*$  mediante una medición de color multiangular con el dispositivo Bykmac, de la firma Byk Gardner. Los valores correspondientes se indican en la Tabla 10.

Los Ejemplos 4 y 6 tienen incluso un índice de fluctuación mayor que un pigmento metálico comparable (Ejemplo Comparativo 2). El Ejemplo 5 tiene un índice de fluctuación más bajo, lo que se debe al menor tamaño de partícula y a la mayor dispersión asociada. En comparación con un pigmento de efecto metálico con una distribución granulométrica similar, el índice de fluctuación del pigmento según la invención también es aquí ligeramente superior al del pigmento de efecto metálico comparable.

El Ejemplo Comparativo 3 tiene un índice de fluctuación comparativamente alto. Esto se favorece por la coloración más intensa del pigmento. Sin embargo, visualmente el pigmento no tiene un color neutro (croma) y, por lo tanto, es prácticamente inadecuado como imitación o sucedáneo de un pigmento con efecto de aluminio.

### IIIb Mediciones de efectos

Las mediciones del efecto para determinar el efecto de purpurina de los pigmentos se llevaron a cabo mediante aplicaciones por pulverización de IIIa con un BYK-mac (de la firma Byk-Gardner).

Para simular cambios de efecto bajo iluminación directa, se examina el efecto de purpurina con el BYK-mac usando una cámara CCD de alta resolución. El efecto de purpurina, provocado por la reflectividad de los pigmentos de efecto individuales, solo se percibe bajo la luz solar directa y cambia según el ángulo de iluminación. Por este motivo, la muestra se ilumina en el Byk-mac con LED muy luminosos en tres ángulos diferentes ( $15^\circ / 45^\circ / 75^\circ$ ). La cámara CCD toma en cada caso una imagen perpendicular a la superficie. Las imágenes se analizan mediante algoritmos de procesamiento de imágenes, utilizando el histograma de niveles de luminosidad como base para calcular los parámetros de efecto de purpurina. Para garantizar una mejor diferenciación, el efecto de purpurina se describió mediante un sistema bidimensional, la superficie de efecto de purpurina  $S_a$  y la intensidad de efecto de purpurina  $S_i$ . Alternativamente, los datos mencionados se resumieron utilizando el valor unidimensional, el nivel de efecto de purpurina  $S_G$ . Los valores medidos correspondientes se resumen en la Tabla 10.

El nivel de efecto de purpurina unidimensional  $S_G$  es decisivo para la impresión visual. Cuanto mayor sea el valor numérico de  $S_G$ , mayor será también el efecto de purpurina perceptible con la vista. En una representación bidimensional, el nivel de efecto de purpurina  $S_G$  se puede dividir en los componentes de intensidad de efecto de purpurina  $S_i$  y superficie de efecto de purpurina  $S_a$ . Dado que ambos componentes influyen decisivamente en el nivel de efecto de purpurina  $S_G$ , puede suceder que un pigmento de efecto en las geometrías de medición de  $15^\circ$ ,  $45^\circ$  y  $75^\circ$  presente prácticamente el mismo nivel de efecto de purpurina  $S_G$ , aunque los valores numéricos de  $S_a$  y  $S_i$  aumenten o disminuyan significativamente en las geometrías de medición en cuestión.

Los pigmentos de color plateado según la invención son superiores en cuanto a su intensidad de efecto de purpurina  $S_i$  a los pigmentos nacarados a base de laminillas de mica natural. Al comparar la superficie de efecto de purpurina  $S_a$ , la intensidad de efecto de purpurina  $S_i$ , el grado de efecto de purpurina  $S_G$  y el índice de fluctuación, se ha de tener en cuenta el tamaño medio de partícula  $D_{50}$ . Por lo tanto, solo se pueden comparar entre sí pigmentos con un tamaño medio de partícula igual o similar. Un tamaño medio de partícula  $D_{50}$  más pequeño, como en el Ejemplo 5, se

expresa en valores más bajos para el área de efecto de purpurina S<sub>a</sub>, la intensidad de efecto de purpurina S<sub>i</sub>, el grado de efecto de purpurina S<sub>G</sub> y el índice de fluctuación.

Los valores medidos de luminosidad, croma, índice de fluctuación, S<sub>G</sub>, S<sub>a</sub>, S<sub>i</sub> que se muestran en la Tabla 10 se determinaron por medio de las aplicaciones de pulverización de IIIa.

5 Tabla 10: Luminosidad L\*, croma, índice de fluctuación, superficie de efecto de purpurina S<sub>a</sub>, intensidad de efecto de purpurina S<sub>i</sub>, grado de efecto de purpurina S<sub>G</sub> de los pigmentos

|                       | Geometría de medición | Luminosidad L* | Croma | índice de fluctuación | S <sub>G</sub> [15°] | S <sub>i</sub> [15°] | S <sub>a</sub> [15°] |
|-----------------------|-----------------------|----------------|-------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Ejemplo 4             | 15°                   | 132,8          | 0,5   | 21,4                  | 6,7                  | 14,7                 | 31,1                 |
|                       | 25°                   | 92,0           | 0,8   |                       |                      |                      |                      |
|                       | 45°                   | 45,3           | 1,3   |                       |                      |                      |                      |
|                       | 75°                   | 26,1           | 1,9   |                       |                      |                      |                      |
|                       | 110°                  | 20,2           | 1,6   |                       |                      |                      |                      |
| Ejemplo 5             | 15°                   | 120,3          | 0,67  | 15,8                  | 4,4                  | 9,1                  | 24,1                 |
|                       | 25°                   | 92,7           | 0,51  |                       |                      |                      |                      |
|                       | 45°                   | 53,4           | 0,91  |                       |                      |                      |                      |
|                       | 75°                   | 30,8           | 1,21  |                       |                      |                      |                      |
|                       | 110°                  | 22,9           | 0,93  |                       |                      |                      |                      |
| Ejemplo 6             | 15°                   | 116,0          | 0,4   | 20,0                  | 12,3                 | 33,0                 | 21,2                 |
|                       | 25°                   | 78,6           | 0,9   |                       |                      |                      |                      |
|                       | 45°                   | 37,5           | 1,7   |                       |                      |                      |                      |
|                       | 75°                   | 27,1           | 2,1   |                       |                      |                      |                      |
|                       | 110°                  | 24,4           | 1,6   |                       |                      |                      |                      |
| Ejemplo Comparativo 1 | 15°                   | 126,0          | 1,0   | 16,8                  | 3,7                  | 7,7                  | 24,1                 |
|                       | 25°                   | 95,8           | 0,5   |                       |                      |                      |                      |
|                       | 45°                   | 53,3           | 0,8   |                       |                      |                      |                      |
|                       | 75°                   | 30,7           | 1,0   |                       |                      |                      |                      |
|                       | 110°                  | 23,2           | 0,8   |                       |                      |                      |                      |
| Ejemplo Comparativo 2 | 15°                   | 149,8          | 0,4   | 19,1                  | 5,2                  | 11,0                 | 26,6                 |
|                       | 25°                   | 109,7          | 0,36  |                       |                      |                      |                      |
|                       | 45°                   | 56,9           | 0,50  |                       |                      |                      |                      |

|                       | Geometría de medición | Luminosidad L* | Croma | índice de fluctuación | S <sub>G</sub><br>[15°] | S <sub>i</sub><br>[15°] | S <sub>a</sub><br>[15°] |
|-----------------------|-----------------------|----------------|-------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|                       | 75°                   | 34,0           | 0,73  |                       |                         |                         |                         |
|                       | 110°                  | 28,5           | 1,22  |                       |                         |                         |                         |
| Ejemplo Comparativo 3 | 15°                   | 120,3          | 1,76  | 20,2                  | 4,7                     | 10,0                    | 24,7                    |
|                       | 25°                   | 87,0           | 2,10  |                       |                         |                         |                         |
|                       | 45°                   | 43,4           | 2,36  |                       |                         |                         |                         |
|                       | 75°                   | 23,3           | 2,68  |                       |                         |                         |                         |
|                       | 110°                  | 16,9           | 2,41  |                       |                         |                         |                         |
| Ejemplo Comparativo 4 | 15°                   | 83,8           | 1,41  | 10,3                  | 0,8                     | 2,7                     | 7,9                     |
|                       | 25°                   | 72,5           | 0,82  |                       |                         |                         |                         |
|                       | 45°                   | 50,4           | 1,69  |                       |                         |                         |                         |
|                       | 75°                   | 30,7           | 2,57  |                       |                         |                         |                         |
|                       | 110°                  | 20,3           | 2,15  |                       |                         |                         |                         |
| Ejemplo Comparativo 5 | 15°                   | 140,4          | 1,5   | 9,8                   | 3,8                     | 8,1                     | 20,9                    |
|                       | 25°                   | 109,6          | 1,3   |                       |                         |                         |                         |
|                       | 45°                   | 72,3           | 2,1   |                       |                         |                         |                         |
|                       | 75°                   | 59,5           | 3,1   |                       |                         |                         |                         |
|                       | 110°                  | 60,1           | 2,5   |                       |                         |                         |                         |
| Ejemplo Comparativo 6 | 15°                   | 125,8          | 0,5   | 16,2                  | 3,1                     | 6,6                     | 18,3                    |
|                       | 25°                   | 96,5           | 0,9   |                       |                         |                         |                         |
|                       | 45°                   | 54,2           | 1,8   |                       |                         |                         |                         |
|                       | 75°                   | 31,8           | 2,6   |                       |                         |                         |                         |
|                       | 110°                  | 24,9           | 2,1   |                       |                         |                         |                         |
| Ejemplo Comparativo 7 | 15°                   | 97,1           | 18,0  | 11,6                  | 6,6                     | 13,7                    | 32,5                    |
|                       | 25°                   | 69,8           | 28,5  |                       |                         |                         |                         |
|                       | 45°                   | 43,3           | 49,6  |                       |                         |                         |                         |
|                       | 75°                   | 36,7           | 59,5  |                       |                         |                         |                         |

|                       | Geometría de medición | Luminosidad L* | Croma | índice de fluctuación | S <sub>G</sub><br>[15°] | S <sub>i</sub><br>[15°] | S <sub>a</sub><br>[15°] |
|-----------------------|-----------------------|----------------|-------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|                       | 110°                  | 34,5           | 62,1  |                       |                         |                         |                         |
| Ejemplo Comparativo 8 | 15°                   | 119,8          | 1,2   | 1,9                   | 0,9                     | 2,1                     | 7,8                     |
|                       | 25°                   | 105,8          | 0,9   |                       |                         |                         |                         |
|                       | 45°                   | 84,7           | 1,2   |                       |                         |                         |                         |
|                       | 75°                   | 73,7           | 0,2   |                       |                         |                         |                         |
|                       | 110°                  | 72,0           | 0,7   |                       |                         |                         |                         |

Tabla 11

|                       | Índice de fluctuación/D50 | Intensidad de fluctuación F <sub>i</sub> =<br>(índice de fluctuación · S <sub>i</sub> )/D50 |
|-----------------------|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ejemplo 4             | 0,9                       | 13,2                                                                                        |
| Ejemplo 5             | 1,2                       | 10,8                                                                                        |
| Ejemplo 6             | 0,6                       | 19,2                                                                                        |
| Ejemplo Comparativo 1 | 0,7                       | 5,3                                                                                         |
| Ejemplo Comparativo 2 | 1,0                       | 10,6                                                                                        |
| Ejemplo Comparativo 3 | 1,0                       | 9,5                                                                                         |
| Ejemplo Comparativo 4 | 1,6                       | 4,3                                                                                         |
| Ejemplo Comparativo 5 | 0,5                       | 3,9                                                                                         |
| Ejemplo Comparativo 6 | 0,7                       | 4,5                                                                                         |
| Ejemplo Comparativo 7 | 0,4                       | 5,4                                                                                         |
| Ejemplo Comparativo 8 | 0,6                       | 1,3                                                                                         |

- 5 Los valores de la intensidad de fluctuación de todos los ejemplos comparativos a excepción del Ejemplo Comparativo 2 son <10 y, por lo tanto, no presentan suficiente carácter metálico óptico. El Ejemplo Comparativo 2 es un pigmento metálico. Todos los ejemplos tienen intensidades de fluctuación >10 y por lo tanto muestran un excelente carácter metálico.

### IIIc Medidas de brillo

- 10 El brillo es una medida de la reflexión dirigida y se puede caracterizar con precisión utilizando un dispositivo Micro-Tri-Gloss. Las muestras con mayor dispersión deberían presentar un brillo bajo debido a una mayor dispersión en los bordes y a irregularidades del pigmento.

Las aplicaciones de laca se midieron sobre tarjetas de cubrimiento en blanco y negro utilizando un medidor de brillo Micro-Tri-Gloss, de la firma Byk Gardner, en un ángulo de medición de 60° con respecto a la vertical. Los pigmentos respectivos se agitaron en una laca de nitrocelulosa convencional (Dr. Renger Erco Bronzemischlack 2615e; de la

firma Morton, nivel de pigmentación 10 % en peso, con respecto al peso total de la laca de nitrocelulosa). La laca terminada se aplicó a tarjetas de cubrimiento en blanco y negro (Byko-Chart 2853, de la firma Byk-Gardner) utilizando un aplicador de rasqueta con un espesor de película húmeda de 76 µm.

- 5 Los valores de brillo que figuran más abajo en la Tabla 12 representan valores medios de cinco mediciones individuales en cada caso.

Los pigmentos de color plateado según la invención presentan un brillo claramente mayor que el de los ejemplos comparativos. Una excepción es el Ejemplo Comparativo 5. Debido a la alta transparencia de este pigmento, el fondo blanco de la tarjeta de cubrimiento se incluye en la medición.

#### III d Capacidad de cubrimiento

- 10 La capacidad de cubrimiento de los pigmentos de los ejemplos y ejemplos comparativos se determinó por medio de las aplicaciones de laca sobre tarjetas de cubrimiento en blanco y negro de III c. Los valores de luminosidad  $L^*$  se midieron con una geometría de medición de 110°, con respecto al ángulo de incidencia de la luz irradiada a 45°, utilizando estas aplicaciones de laca sobre el fondo blanco y negro de la tarjeta de cubrimiento en blanco y negro utilizando el dispositivo BYK-mac, de la firma Byk Gardner.
- 15 Al formar el cociente de cubrimiento  $Dq$  se pueden determinar valores de medición para la capacidad de cubrimiento de los pigmentos, que son independientes del sustrato. Para ello se calcula el cociente de los valores de luminosidad sobre fondo negro con respecto a los valores de luminosidad sobre fondo blanco de la tarjeta de cubrimiento en blanco y negro:

$$Dq = \frac{L_{110^\circ, \text{negro}}^*}{L_{110^\circ, \text{blanco}}^*}$$

- 20 Cuando se utilizan sistemas de laca idénticos, el cociente de cubrimiento permite comparar la capacidad de cubrimiento de diferentes pigmentos de efecto entre sí.

Los pigmentos nacarados de color plateado según la invención del Ejemplo 4 alcanzan una capacidad de cubrimiento comparable a la de los pigmentos de efecto de aluminio con el mismo tamaño medio de partículas (Ejemplo Comparativo 2).

- 25 Aunque los Ejemplos Comparativos 3 y 4 tienen muy buena capacidad de cubrimiento, debido al muy bajo brillo y a los altos valores cromáticos no tienen ningún aspecto metálico y visualmente son sumamente poco atractivos.

Tabla 12: Cociente de cubrimiento y brillo

|                       | Cociente de cubrimiento 110° Byk-mac | Brillo [60°] |
|-----------------------|--------------------------------------|--------------|
| Ejemplo 4             | 0,630                                | 32,1         |
| Ejemplo 5             | 0,760                                | 19,6         |
| Ejemplo 6             | 0,527                                | 23,0         |
| Ejemplo Comparativo 1 | 0,524                                | 25,3         |
| Ejemplo Comparativo 2 | 1,001                                | 19,8         |
| Ejemplo Comparativo 3 | 0,654                                | 17,5         |
| Ejemplo Comparativo 4 | 0,938                                | 17,4         |
| Ejemplo Comparativo 5 | 0,393                                | 38,5         |
| Ejemplo Comparativo 6 | 0,515                                | 18,6         |
| Ejemplo Comparativo 7 | 0,328                                | 14,9         |

|                       |                                      |              |
|-----------------------|--------------------------------------|--------------|
|                       | Cociente de cubrimiento 110° Byk-mac | Brillo [60°] |
| Ejemplo Comparativo 8 | 0,701                                | 7,0          |

## IV Ejemplos técnicos de aplicación

En las siguientes formulaciones cosméticas se utilizaron los pigmentos de color plateado según la invención, que se prepararon según uno de los ejemplos anteriores.

## 5 Ejemplo 7 Loción corporal de agua en silicona

| Nombre INCI                                                                                               | Nombre del producto                 | % en peso   | Fabricante/proveedor |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------|----------------------|
| <i>Fase A</i>                                                                                             |                                     |             |                      |
| Ciclopentasiloxano (y) dimeticonol                                                                        | Dow Corning 1501                    | 11,20       | Dow Corning          |
| Ciclopentasiloxano                                                                                        | Xiameter PMX-0245<br>Cyclosiloxane  | 5,75        | Dow Corning          |
| Ciclopentasiloxano (y) PEG/PPG-18/18 dimeticona                                                           | Dow Corning 5225 C                  | 13,80       | Dow Corning          |
| C 30-45 Alquil meticona                                                                                   | Dow Corning Cosmetic<br>Wax AMS-C30 | 3.45        | Dow Corning          |
|                                                                                                           | <b>Pigmento del Ejemplo 5</b>       | <b>1,00</b> |                      |
| <i>Fase B</i>                                                                                             |                                     |             |                      |
| Polisorbato 20                                                                                            | Tween 20                            | 0,60        | Croda                |
| Fenoxietanol (y) metilparabeno (y) etilparabeno (y) butilparabeno (y) probilparabeno (e) isobutilparabeno | Unifen P-23                         | 0,35        | Induchem             |
| Cloruro de sodio                                                                                          | Sodium Chloride                     | 0,75        | VWR                  |
| Agua                                                                                                      | Agua                                | 63,10       |                      |

El pigmento del Ejemplo 5 se puede utilizar en un intervalo del 0,2 al 2,5 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de loción corporal. La compensación al 100 % en peso de la formulación se puede realizar con agua.

10 La fase A se mezcló y se calentó a 75 °C, la fase B se calentó a 70 °C después de mezclar, luego la fase B se añadió lentamente a la fase A con homogeneización. La emulsión se enfrió mientras se agitaba y se cargó en un recipiente apropiado.

## Ejemplo 8 Sombra de ojos en crema

| Nombre INCI      | Nombre del producto | % en peso | Fabricante/proveedor     |
|------------------|---------------------|-----------|--------------------------|
| <i>Fase A</i>    |                     |           |                          |
| Aceite de ricino | Castor Oil          | 43,70     | Honeywell Riedel-de Haen |

| Nombre INCI                                                                                               | Nombre del producto              | % en peso    | Fabricante/proveedor |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|--------------|----------------------|
| <i>Fase A</i>                                                                                             |                                  |              |                      |
| Palmitato de etilhexilo                                                                                   | Cegesoft C24                     | 6,00         | Cognis               |
| Aceite de Cocos Nucifera (Coco)                                                                           | Lipovol C-76                     | 7,00         | Lipo Chemicals       |
| Cera alba                                                                                                 | Ewacera 12                       | 6,00         | H.Erhard Wagner      |
| Lanolato de isopropilo                                                                                    | Ewalan IP                        | 5,00         | H.Erhard Wagner      |
| Aceite de Persea Gratissima (Aguacate) y aceite vegetal hidrogenado                                       | Avocado Butter                   | 7,00         | Impag                |
| Estearato de magnesio                                                                                     | Magnesium Stearate               | 3,00         | Sigma-Aldrich        |
| Bis-hidroxietoxipropil dimeticona                                                                         | Dow Corning 5562 Carbinol Fluid  | 7,00         | Dow Corning          |
| Polímero cruzado de dimeticona/vinildimeticona y sílice                                                   | Dow Corning 9701 Cosmetic Powder | 5,00         | Dow Corning          |
| Fenoxietanol (y) metilparabeno (y) etilparabeno (y) butilparabeno (y) probilparabeno (e) isobutilparabeno | Unifen P-23                      | 0,30         | Induchem             |
| <i>Fase B</i>                                                                                             |                                  |              |                      |
|                                                                                                           | <b>Pigmento del Ejemplo 4</b>    | <b>10,00</b> |                      |

El pigmento del Ejemplo 4 se puede utilizar en un intervalo del 5 al 22,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de sombra de ojos. La compensación al 100 % en peso de la formulación se puede realizar con aceite de ricino.

- 5 La fase A se mezcló y se calentó a 85 °C, después se añadió la fase B a la fase A con agitación. Después de cargarla en un recipiente correspondiente, la mezcla se enfría a temperatura ambiente.

#### Ejemplo 9 Gel de ducha

| Nombre INCI            | Nombre del producto           | % en peso   | Fabricante/proveedor |
|------------------------|-------------------------------|-------------|----------------------|
| <i>Fase A</i>          |                               |             |                      |
|                        | <b>Pigmento del Ejemplo 5</b> | <b>0,50</b> |                      |
| Agua                   | Agua                          | 58,10       |                      |
| Copolímero de acrilato | Carbopol Aqua SF-1            | 5,50        | Lubrizol             |
| <i>Fase B</i>          |                               |             |                      |
| Hidróxido de sodio     | NaOH (10 % en peso)           | 1,50        |                      |
| <i>Fase C</i>          |                               |             |                      |

| Nombre INCI                         | Nombre del producto  | % en peso | Fabricante/proveedor        |
|-------------------------------------|----------------------|-----------|-----------------------------|
| <i>Fase A</i>                       |                      |           |                             |
| Lauril éter sulfato de sodio        | Texapon NSO          | 22,00     | Cognis                      |
| Cocamidopropilbetaína               | Tego Betain F 50     | 6,00      | Evonik                      |
| Cocoato de glicerilo PEG-7          | Emanon HE            | 2,00      | Kao Corp.                   |
| Lauril éter sulfosuccinato disódico | Sectacin 103 Spezial | 2,00      | Zschimmer & Schwarz         |
| <i>Fase D</i>                       |                      |           |                             |
| Fenoxietanol (y) piroctona olamina  | Nipaguard PO 5       | 0,60      | Clariant                    |
| Fragancia                           | Water Lily OA        | 0,20      | Bell Flavors and Fragrances |
| Cloruro de sodio                    | Sodium Chloride      | 1,60      | VWR                         |

El pigmento del Ejemplo 5 se puede utilizar en un intervalo del 0,01 al 1,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de gel de ducha. La compensación al 100 % en peso de la formulación se puede realizar con agua.

La fase A se mezcló y se agitó. Luego se añadió la fase B y se agitó hasta conseguir una apariencia homogénea. La fase C se pesó por separado, se mezcló y se añadió a la fase AB. A continuación se agitó de nuevo y se añadió la fase D individualmente.

5

## Ejemplo 10 Sombra de ojos prensada

| Nombre INCI                                           | Nombre del producto                    | % en peso    | Fabricante/proveedor |
|-------------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------|----------------------|
| <i>Fase A</i>                                         |                                        |              |                      |
| Mica                                                  | Sik Mica                               | 17,00        | VWR                  |
| Nitruro de boro                                       | Softtouch CCS 102                      | 2,50         | Momentive            |
| Estearato de zinc                                     | Zinc Stearate                          | 7,00         | VWR                  |
| Talco                                                 | Talc Powder                            | 43,50        | Sigma Aldrich        |
|                                                       | <b>Pigmento del Ejemplo 6</b>          | <b>20,00</b> |                      |
| <i>Fase B</i>                                         |                                        |              |                      |
| Dimeticona                                            | Xiameter PMX-200<br>Silicone Fluid 5cs | 5,00         | Dow Corning          |
| Polímero cruzado de ciclopentasiloxano (y) dimeticona | Dow Corning 9040<br>Elastomer          | 5,00         | Dow Corning          |

El pigmento del Ejemplo 6 se puede utilizar en un intervalo del 5,0 al 40,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de sombra de ojos. La compensación al 100 % en peso de la formulación se puede realizar con talco.

10 La fase A se mezcló durante 30 s a 261,74 rad/s (2500 rpm) en un mezclador de alta velocidad. Luego se añadió la fase B y la mezcla se mezcló durante 60 s a 314,16 rad/s (3000 rpm) en el mismo mezclador. Finalmente, la mezcla de polvo se prensa para darle forma con una prensa de sombra de ojos a 15 Mpa (150 bares) durante 30 s.

Ejemplo 11 Mascarilla para el cabello

| Nombre INCI                                                                                               | Nombre del producto                   | % en peso   | Fabricante/proveedor        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-------------|-----------------------------|
| <i>Fase A</i>                                                                                             |                                       |             |                             |
| Poliquaternium-16                                                                                         | Luviquat FC 905 (Luviquat-Exellence)  | 2,70        | BASF                        |
| Propilenglicol                                                                                            | 1,2-Propanediol                       | 1,80        | VWR                         |
| Metilparabeno                                                                                             | Methyl-4-hydroxybenzoate              | 0,20        | Sigma Aldrich               |
| Agua                                                                                                      | Agua                                  | 64,45       |                             |
| <i>Fase B</i>                                                                                             |                                       |             |                             |
| Alcohol cetearílico                                                                                       | Lanette O                             | 5,00        | Cognis                      |
| Dimeticona                                                                                                | Xiameter PMX-200 Silicone Fluid 350cs | 1,00        | Dow Corning                 |
| Ceteareth-25                                                                                              | Cremophor A 25                        | 2,00        | BASF                        |
| Propilparabeno                                                                                            | Propyl-4-hydroxybenzoat               | 0,10        | Sigma Aldrich               |
| <i>Fase C</i>                                                                                             |                                       |             |                             |
| Hidroxipropilcelulosa                                                                                     | Klucel G.                             | 0,50        | Ashland                     |
| Silicato de aluminio y magnesio                                                                           | Veegum HV                             | 0,50        | R.T. Vanderbilt             |
| Agua                                                                                                      | Agua                                  | 19,00       |                             |
| <i>Fase D</i>                                                                                             |                                       |             |                             |
|                                                                                                           | <b>Pigmento del Ejemplo 5</b>         | <b>2,50</b> |                             |
| Fenoxietanol (y) metilparabeno (y) butilparabeno (y) etilparabeno (y) propilparabeno (e) isobutilparabeno | Phenonip                              | 0,20        | Clariant                    |
| Fragancia                                                                                                 | Blue Shadow ÖKO                       | 0,05        | Bell Flavors and Fragrances |

El pigmento del Ejemplo 5 se puede utilizar en un intervalo del 1,0 al 10,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de mascarilla para el cabello. La compensación al 100 % en peso de la formulación se puede realizar con el agua de la fase A.

La fase A y la fase B se calentaron por separado a 80 °C, y después la fase B se añadió lentamente a la fase A. En un recipiente separado, se añadieron Klucel y Veegum al agua de la fase C. Luego se enfrió la fase AB a 40 °C y durante el enfriamiento se añadieron las fases C y D con agitación.

Ejemplo 12 Gel para el cabello

| Nombre INCI                                                        | Nombre del producto           | % en peso   | Fabricante/proveedor              |
|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------|-----------------------------------|
| <i>Fase A</i>                                                      |                               |             |                                   |
|                                                                    | <b>Pigmento del Ejemplo 5</b> | <b>0,10</b> |                                   |
| Copolímero de acriloldimetiltaurato de amonio/VP                   | Aristoflex AVC                | 1,40        | Clariant                          |
| Ácido cítrico                                                      | Citric Acid                   | 0,10        | VWR                               |
| Agua                                                               | Agua                          | 55,10       |                                   |
| <i>Fase B</i>                                                      |                               |             |                                   |
| PVP                                                                | Luviskol K 30 Powder          | 1,50        | BASF                              |
| Propilenglicol, diazolidinilo, urea, metilparabeno, propilparabeno | Germaben II                   | 0,20        | International Speciality Products |
| Trietanolamina                                                     | Triethanolamine               | 1,20        | VWR                               |
| Agua                                                               | Agua                          | 40,40       |                                   |

El pigmento del Ejemplo 5 se puede utilizar en un intervalo del 0,01 al 2,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de gel para el cabello. La compensación al 100 % en peso de la formulación se puede realizar con el agua.

- 5 El pigmento del Ejemplo 5 se agitó con agua de la fase A, se añadieron Aristoflex AVC y ácido cítrico con agitación y se mezclaron a una velocidad de 83,77 rad/s (800 rpm) durante 15 minutos. La fase B se disolvió hasta que se formó una solución homogénea, luego se añadió la fase B a la fase A y se mezcló.

Ejemplo 13 Polvo corporal

| Nombre INCI                   | Nombre del producto           | % en peso   | Fabricante/proveedor |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------|----------------------|
| <i>Fase A</i>                 |                               |             |                      |
| Mica                          | Silk Mica                     | 58,70       | VWR                  |
| Talco                         | Talc Powder                   | 18,00       | Sigma Aldrich        |
| Nitrato de boro               | Softtouch CCS 102             | 5,00        | Advanced Ceramics    |
| Nailon-12                     | Orgasol 2002 D/Nat            | 8,00        | Arkema               |
| Estearato de magnesio         | Magnesium Stearate            | 6,00        | Sigma Aldrich        |
| Metilparabeno, propilparabeno | Rokonsal SSH-1                | 0,30        | ISP Biochema         |
|                               | <b>Pigmento del Ejemplo 4</b> | <b>2,00</b> |                      |
| <i>Fase B</i>                 |                               |             |                      |

| Nombre INCI                                                                                          | Nombre del producto | % en peso | Fabricante/proveedor |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------|----------------------|
| Estearato de tridecilo (y) trimelitato de tridecilo (y) hexacaprilato/hexacaprato de dipentaeritrito | Lipovol MOS-130     | 2,00      | Lipo Chemicals       |

El pigmento del Ejemplo 4 se puede utilizar en un intervalo del 0,2 al 5,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de polvo corporal. La compensación al 100 % en peso de la formulación se puede realizar con Silk Mica.

Se mezcló la fase A, luego se añadió la fase B a la fase A y el polvo corporal se cargó en un recipiente adecuado.

5

## Ejemplo 14 Brillo de labios

| Nombre INCI                                                                                                        | Nombre del producto           | % en peso   | Fabricante/proveedor |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------|----------------------|
| <i>Fase A</i>                                                                                                      |                               |             |                      |
| Poliisobuteno hidrogenado (y) copolímero de etileno/propileno/estireno (y) copolímero de butileno/etileno/estireno | Versagel ME 750               | 79,00       | Calumet Penreco      |
| Aceite de semilla de Simmondsia Chinensis (Jojoba)                                                                 | Jojoba Oil - Natural/Golden   | 2,00        | BioChemica           |
| Caprilil trimeticona                                                                                               | Silcare Silicone 31M50        | 7,00        | Clariant             |
| Estearil dimeticona                                                                                                | Silcare Silicone 41M65        | 3,20        | Clariant             |
| Polideceno hidrogenado                                                                                             | Nexbase 2002                  | 4,00        | Jan Dekker           |
| Miristato de isopropilo                                                                                            | Isopropyl Myristate           | 4,50        | VWR                  |
| <i>Fase B</i>                                                                                                      |                               |             |                      |
|                                                                                                                    | <b>Pigmento del Ejemplo 5</b> | <b>0,10</b> |                      |
| Propilparabeno                                                                                                     | Propyl-4-hydroxybenzoat       | 0,20        | Sigma Aldrich        |

El pigmento del Ejemplo 5 se puede utilizar en un intervalo del 0,10 al 8,00 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de brillo de labios. La compensación al 100 % en peso de la formulación se puede realizar con Versagel ME 750.

- 10 La fase A se calentó a 85 °C, luego los ingredientes de la fase B se agregaron individualmente a la fase A, se agitaron hasta lograr una consistencia uniforme y luego se cargaron en un recipiente de brillo de labios.

## Ejemplo 15 Delineador de labios

| Nombre INCI                 | Nombre del producto | % en peso | Fabricante/proveedor |
|-----------------------------|---------------------|-----------|----------------------|
| <i>Fase A</i>               |                     |           |                      |
| Cocoglicéridos hidrogenados | Softisan 100        | 12,35     | Sasol Wax            |
| Cera candelilla             | Ewacera 42          | 14,00     | H. Erhard Wagner     |
| Estearato de magnesio       | Magnesium Stearate  | 6,00      | Sigma Aldrich        |

| Nombre INCI                                 | Nombre del producto           | % en peso    | Fabricante/proveedor |
|---------------------------------------------|-------------------------------|--------------|----------------------|
| Ácido esteárico                             | Kortacid 1895                 | 8,50         | Akzo Nobel           |
| Aceite de coco hidrogenado                  | Lipex 401                     | 8,00         | Aarhus Karlshamn     |
| Palmitato de cetilo                         | Kahlwax 7157                  | 7,00         | Kahl                 |
| Triglicéridos caprílicos/cápricos           | Liponate GC-K                 | 3,60         | Lipo Chemicals       |
| Glicéridos de soja (y) Butyrospermum Parkii | Lipex L'sens                  | 15,00        | Aarhus Karlshamn     |
| Acetato de tocoferilo                       | dl-alpha-Tocopheryl Acetate   | 0,25         | Jan Dekker           |
| Metilparabeno; propilparabeno               | Rokonsal SSH-1                | 0,30         | ISP Biochema         |
| <i>Fase B</i>                               |                               |              |                      |
|                                             | <b>Pigmento del Ejemplo 6</b> | <b>25,00</b> |                      |

El pigmento del Ejemplo 6 se puede utilizar en un intervalo del 15 al 25 % en peso, con respecto al peso total de la formulación del delineador de labios. Alternativamente, además del pigmento del Ejemplo 6 se pueden añadir otros pigmentos colorantes y/o de efecto, pero no se debe sobrepasar el nivel de pigmentación máximo del 25 % en peso de pigmento.

5

La fase A se calentó a 85 °C y luego se añadió la fase B a la fase A con agitación hasta que resultó una masa uniforme. Luego se cargó la mezcla caliente en un molde de tipo barra.

## Ejemplo 16 Lápiz de labios

| Nombre INCI                 | Nombre del producto         | % en peso | Fabricante/proveedor     |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------|--------------------------|
| <i>Fase A</i>               |                             |           |                          |
| Cera de carnauba            | Ewacera 34                  | 4,50      | H. Erhard Wagner         |
| Cera alba                   | Ewacera 12                  | 3,50      | H. Erhard Wagner         |
| Extracto de cera candelilla | Ewacera 42                  | 4,00      | H. Erhard Wagner         |
| Cera microcristalina        | TeCero-Wax 1030K            | 7,20      | TH. C. Tromm             |
| Palmitato de cetilo         | Kahlwax 7157                | 2,00      | Kahl                     |
| Cocoglicéridos hidrogenados | Softisan 100                | 5,00      | Sasol Wax                |
| Vaselina                    | Penreco Blond               | 5,80      | Calumet Penreco          |
| Etilhexanoato de cetearilo  | Luvitol EHO                 | 10,70     | BASF                     |
| Acetato de tocoferilo       | dl-alpha-Tocopheryl Acetate | 0,50      | Jan Dekker               |
| Aceite de ricino            | Castor Oil                  | 46,60     | Honeywell Riedel-de Haen |

| Nombre INCI                   | Nombre del producto           | % en peso    | Fabricante/proveedor |
|-------------------------------|-------------------------------|--------------|----------------------|
| <i>Fase B</i>                 |                               |              |                      |
|                               | <b>Pigmento del Ejemplo 4</b> | <b>10,00</b> |                      |
| Metilparabeno, propilparabeno | Rokonsal SSH-1                | 0,20         | ISP Biochema         |

El pigmento del Ejemplo 4 se puede utilizar en un intervalo del 0,5 al 21,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de lápiz de labios. La compensación al 100 % en peso de la formulación se puede realizar con aceite de ricino.

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

#### Ejemplo 17 Delineador de ojos líquido

| Nombre INCI                        | Nombre del producto           | % en peso   | Fabricante/proveedor |
|------------------------------------|-------------------------------|-------------|----------------------|
| <i>Fase A</i>                      |                               |             |                      |
| Agua                               | Agua                          | 66,70       |                      |
| Dispersión de agua/negro de carbón | MBD 201                       | 3,00        | Geotech              |
| Copolímero de acrilato             | Covacryl E14                  | 10,00       | LCW                  |
| Silicato de aluminio y magnesio    | Veegum HV                     | 1,00        | C. H. Erbslöh        |
| <i>Fase B</i>                      |                               |             |                      |
| Propilenglicol                     | 1,2 Propandiol                | 3,00        | VWR                  |
| Trietanolamina                     | Triethanolamine               | 1,40        | VWR                  |
| <i>Fase C</i>                      |                               |             |                      |
| Goma xantana                       | Keltrol CG-T                  | 0,30        | CP Kelco             |
| <i>Fase D</i>                      |                               |             |                      |
|                                    | <b>Pigmento del Ejemplo 6</b> | <b>3,00</b> |                      |
| Mica                               | Silk Mica                     | 2,00        | VWR                  |
| <i>Fase E</i>                      |                               |             |                      |
| Ácido esteárico                    | Kortacid 1895                 | 2,80        | Akzo Nobel           |
| Estearatos de glicerilo            | Aldo MS K FG                  | 0,80        | Lonza                |
| Alcohol oleico                     | HD Ocenol 90/95V              | 0,50        | Cognis               |

| Nombre INCI                                                                                               | Nombre del producto                 | % en peso | Fabricante/proveedor |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------|----------------------|
| Fenoxietanol (y) metilparabeno (y) etilparabeno (y) butilparabeno (y) propilparabeno (e) isobutilparabeno | Unifen P-23                         | 0,50      | Induchem             |
| <i>Fase F</i>                                                                                             |                                     |           |                      |
| Dimeticona (y) trisiloxano                                                                                | Xiameter PMX-1184<br>Silicone Fluid | 5,00      | Dow Corning          |

El pigmento del Ejemplo 6 se puede utilizar en un intervalo del 0,5 al 8,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de delineador de ojos. El ajuste al 100 % en peso de la formulación se puede realizar con agua.

- 5 Se dispersó Veegum en la fase A y se agitó durante 15 minutos, luego se añadió la fase B a la fase A, a continuación la fase C a la fase AB y se agitó de nuevo durante 10 minutos. Luego se añadió la fase D a la fase ABC y se calentó a 75 °C, la fase E también se calentó a 75 °C y luego se añadió a la fase ABCD. Después de enfriar a 60 °C, se añadió la fase F y se cargó en un recipiente adecuado.

#### Ejemplo 18 Espuma

| Nombre INCI                                     | Nombre del producto                          | % en peso | Fabricante/proveedor |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------|----------------------|
| <i>Fase A</i>                                   |                                              |           |                      |
| Ciclopentasiloxano                              | Xiameter PMX-0245<br>Cyclosiloxane           | 8,60      | Dow Corning          |
| Poliisobuteno hidrogenado                       | MC30                                         | 4,00      | Sophim               |
| Dimeticona (y) polímero cruzado de dimeticona   | Dow Corning 9041 Silicone<br>Elastomer Blend | 37,14     | Dow Corning          |
| Escualano                                       | Squalane                                     | 5,74      | Impag                |
| Isononanoato de isononilo                       | Dermol 99                                    | 10,16     | Akzo International   |
| Aceite de jojoba hidrogenado                    | Jojoba Butter LM                             | 2,15      | Desert Whale         |
| Aceite de jojoba hidrogenado                    | Jojoba Butter HM                             | 1,00      | Desert Whale         |
| C30-45 Alquil meticona (y) olefina C30-45       | Dow Corning AMS-C30<br>Cosmetic Wax          | 1,15      | Dow Corning          |
| Estearil dimeticona                             | Dow Corning 2503 Cosmetic<br>Wax             | 0,47      | Dow Corning          |
| Ciclopentasiloxano (y) polipropilsilsesquioxano | Dow Corning 670 Fluid                        | 5,00      | Dow Corning          |
| <i>Fase B</i>                                   |                                              |           |                      |
| Polímero cruzado de dimeticona/vinildimeticona  | Dow Corning 9506 Powder                      | 16,02     | Dow Corning          |
| Sililato de dimetilo de sílice                  | Covasilic 15                                 | 0,17      | LCW                  |

| Nombre INCI                                                      | Nombre del producto           | % en peso   | Fabricante/proveedor             |
|------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------|----------------------------------|
| Talco                                                            | Talc Powder                   | 5,00        | Sigma Aldrich                    |
|                                                                  | <b>Pigmento del Ejemplo 4</b> | <b>3,00</b> |                                  |
| <i>Fase D</i>                                                    |                               |             |                                  |
| Propilenglicol, diazolidinil urea, metilparabeno, propilparabeno | Germaben II                   | 0,40        | International Specialty Products |

El pigmento del Ejemplo 4 se puede utilizar en un intervalo del 0,1 al 8,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de espuma. La compensación al 100 % en peso de la formulación se puede realizar con Dow Corning 9041 Elastomer.

- 5 La fase A se mezcló y calentó hasta que todo se fundió. La fase B se pesó por separado y se mezcló con un mezclador de alta velocidad durante 60 s a 251,33 rad/s (2400 rpm). Se añadió la mitad de la fase A fundida a la fase B y se mezcló de nuevo en el mezclador a 251,33 rad/s (2400 rpm) durante 30 s. A continuación se añadió también la parte restante de la fase B a la fase A y se mezcló de nuevo a 251,33 rad/s (2400 rpm) durante 30 s. Finalmente se añade la fase C a la fase AB y se mezcla de nuevo a 251,33 rad/s (2400 rpm) durante 30 s en un mezclador de alta velocidad.

10 Ejemplo 19 Esmalte de uñas

| Nombre INCI                                                                       | Nombre del producto                               | % en peso   | Fabricante/proveedor   |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------|------------------------|
| <i>Fase A</i>                                                                     |                                                   |             |                        |
|                                                                                   | <b>Pigmento del Ejemplo 4</b>                     | <b>2,00</b> |                        |
| <i>Fase B</i>                                                                     |                                                   |             |                        |
| Acetato de butilo (y) acetato de etilo (y) nitrocelulosa (y) alcohol isopropílico | International Lacquers Nailpolish & Care Base 359 | 98,00       | International Lacquers |

El pigmento del Ejemplo 4 se puede utilizar en un intervalo del 0,1 al 10,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de esmalte de uñas. La compensación al 100 % en peso de la formulación se puede realizar con International Lacquers Nailpolish.

- 15 Se mezclaron la Fase A y la Fase B y luego se cargaron en un recipiente apropiado.

Ejemplo 20 Esmalte de uñas con efecto "tacto suave"

| Nombre INCI                                                                       | Nombre del producto                               | % en peso   | Fabricante/proveedor   |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------|------------------------|
| <i>Fase A</i>                                                                     |                                                   |             |                        |
|                                                                                   | <b>Pigmento del Ejemplo 4</b>                     | <b>2,00</b> |                        |
|                                                                                   | Ceraflour 913                                     | 5,00        | Byk Chemie             |
| <i>Fase B</i>                                                                     |                                                   |             |                        |
| Acetato de butilo (y) acetato de etilo (y) nitrocelulosa (y) alcohol isopropílico | International Lacquers Nailpolish & Care Base 359 | 93,00       | International Lacquers |

El pigmento del Ejemplo 4 se puede utilizar en un intervalo del 0,1 al 10,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de esmalte de uñas. La compensación al 100 % en peso de la formulación se puede realizar con International Lacquers Nailpolish.

Se mezcló la fase A, se añadió a la fase B y luego el esmalte de uñas se cargó en un recipiente apropiado.

#### 5 Ejemplo 21 Esmalte de uñas acuoso

Los pigmentos de los ejemplos 4 a 6 se pueden utilizar en un esmalte de uñas acuoso según el documento WO 2007/115675 A2, Ejemplo 1. El nivel de pigmentación es del 0,1 al 10,0 % en peso, con respecto al peso total de la formulación.

#### Ejemplo 22 Sombra de ojos líquida

| Nombre INCI                                                                                               | Nombre del producto                     | % en peso    | Fabricante/proveedor        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------|-----------------------------|
| <i>Fase A</i>                                                                                             |                                         |              |                             |
| Agua                                                                                                      | Agua                                    | 70,10        |                             |
| Glicerina                                                                                                 | Pricerine 9090                          | 6,00         | Croda                       |
| <i>Fase B</i>                                                                                             |                                         |              |                             |
| PEG-800                                                                                                   | Polyglycol 35000 S                      | 0,60         | Clariant                    |
| Alantoína                                                                                                 | Allantoin                               | 0,30         | 3V                          |
| Copolímero de acrilildimetiltaurato de amonio/VP                                                          | Aristoflex AVC                          | 0,80         | Clariant                    |
| Copolímero de acrilato                                                                                    | Worlee Micromer CEK 20/50               | 5,00         | Worlee                      |
| <i>Fase C</i>                                                                                             |                                         |              |                             |
|                                                                                                           | <b>Pigmento del Ejemplo 6</b>           | <b>10,00</b> |                             |
| Copolímero de divinildimeticona/dimeticona C12-C13 Pareth-3, C12-C13 Pareth-23                            | Dow Corning HMW 2220 Non-Ionic Emulsion | 6,00         | Dow Corning                 |
| Fragancia                                                                                                 | Water Lily OA                           | 0,20         | Bell Flavors and Fragrances |
| Fenoxietanol (y) metilparabeno (y) butilparabeno (y) etilparabeno (y) propilparabeno (e) isobutilparabeno | Phenonip                                | 1,00         | Clariant                    |

10

El pigmento del Ejemplo 6 se puede utilizar en un intervalo del 0,10 al 17,00 % en peso, con respecto al peso total de la formulación de sombra de ojos. La compensación al 100 % en peso de la formulación se puede realizar con agua.

Se agitó la fase A, luego se añadieron individualmente los ingredientes de la fase B a la fase A y se agitó hasta lograr una consistencia uniforme. Luego se añadieron individualmente los ingredientes de la fase C a la fase AB y se agitaron hasta que se alcanzó de nuevo una consistencia uniforme.

15

# REIVINDICACIONES

1. Pigmento de color plateado que comprende un sustrato no metálico en forma de laminillas y al menos un revestimiento que contiene ilmenita, caracterizado por que

5 el sustrato no metálico en forma de laminillas es un sustrato sintético no metálico en forma de laminillas y el contenido en compuestos de hierro, calculado como hierro elemental, en el pigmento es inferior al 5,0 % en peso con respecto al peso total del pigmento;

en donde el pigmento comprende la siguiente estructura:

(a) sustrato sintético no metálico en forma de laminillas;

(b) capa de óxido de titanio;

10 (c) capa de ilmenita;

en donde el pigmento se obtiene mediante

(i) aplicación de una capa de óxido de titanio/hidróxido de titanio/hidrato de óxido de titanio sin calcinar sobre un sustrato sintético no metálico en forma de laminillas;

15 (ii) aplicación de una capa de óxido de hierro/hidróxido de hierro/hidrato de óxido de hierro sobre la capa de óxido de titanio/hidróxido de titanio/hidrato de óxido de titanio sin calcinar;

(iii) calcinación del producto obtenido en la etapa (ii) en condiciones reductoras;

en donde

el pigmento presenta una relación en peso hierro/titanio en función del revestimiento según la fórmula (I)

$$\frac{\text{Contenido de hierro (\% en peso)}}{\text{Contenido de titanio (\% en peso)}} \cdot \text{Proporción del revestimiento (\% en peso)} \quad (I)$$

20 en un intervalo de 3 a 6,

en donde "contenido de hierro" representa el contenido de compuestos de hierro, calculado como hierro elemental, y "contenido de titanio" representa el contenido de compuestos de titanio, calculado como titanio elemental, respectivamente en el pigmento y con respecto al peso total del pigmento, y en donde la "proporción del revestimiento (% en peso)" representa la proporción en peso, con respecto al peso total del pigmento, del revestimiento aplicado sobre el sustrato, en donde la proporción de óxido de titanio en el revestimiento disminuye desde el lado de la capa de óxido de titanio orientado hacia el sustrato hasta el lado orientado en sentido opuesto al sustrato.

2. Pigmento de color plateado según la reivindicación 1,

caracterizado por que

30 el pigmento tiene un contenido de óxido de hierro (III) inferior al 0,5 % en peso, con respecto al peso total del pigmento.

3. Pigmento de color plateado según una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado por que

el pigmento presenta una intensidad de fluctuación  $F_i$ , definida como el producto del índice de fluctuación y la intensidad de efecto de purpurina  $S_i$  en función del tamaño medio de partícula  $D_{50}$  según la fórmula (II)

$$\text{Intensidad de fluctuación } (F_i) = \frac{\text{Índice de fluctuación} \cdot S_i}{D_{50}} \quad (II)$$

35 de al menos 10.

4. Pigmento de color plateado según una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado por que

40 el croma del pigmento con una geometría de medición de 110°, con respecto al ángulo de incidencia de la luz irradiada a 45°, es  $C^*_{110} \leq 2,4$ .

5. Pigmento de color plateado según una de las reivindicaciones precedentes,  
caracterizado por que  
la capa de ilmenita presenta un espesor de capa medio en un intervalo de 1 nm a 20 nm.
6. Pigmento de color plateado según una de las reivindicaciones precedentes,  
5     caracterizado por que  
el sustrato sintético no metálico en forma de laminillas se selecciona entre el grupo que comprende laminillas de mica sintética, laminillas de vidrio, laminillas de SiO<sub>2</sub>, laminillas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, laminillas de boehmita sintética, laminillas de polímero, sustratos sintéticos en forma de laminillas que comprenden una capa mixta inorgánica-orgánica, y mezclas de los mismos.
- 10    7. Pigmento de color plateado según la reivindicación 6,  
caracterizado por que  
el sustrato no metálico en forma de laminillas consiste en mica sintética.
8. Pigmento de color plateado según una de las reivindicaciones precedentes,  
caracterizado por que  
15     el pigmento contiene una capa de dióxido de titanio en forma de rutilo.
9. Procedimiento para la producción de pigmento de color plateado según una de las reivindicaciones precedentes,  
caracterizado por que  
el procedimiento comprende las siguientes etapas:  
20     (i) aplicar una capa de óxido de titanio/hidróxido de titanio/hidrato de óxido de titanio sin calcinar sobre un sustrato sintético no metálico en forma de laminillas;  
      (ii) aplicar una capa de óxido de hierro/hidróxido de hierro/hidrato de óxido de hierro sobre la capa de óxido de titanio/hidróxido de titanio/hidrato de óxido de titanio sin calcinar;  
      (iii) calcinar el producto obtenido en la etapa (ii) en condiciones reductoras para obtener el pigmento de color plateado.
- 25    10. Uso de pigmentos de color plateado según una de las reivindicaciones 1 a 8 en formulaciones cosméticas, plásticos, láminas, textiles, materiales cerámicos, vidrios y composiciones de revestimiento, como pinturas, tintas de imprenta, tintas, lacas y lacas en polvo.
11. Preparado que contiene un pigmento de color plateado según una de las reivindicaciones 1 a 8.
- 30    12. Objeto provisto de un pigmento de color plateado según una de las reivindicaciones 1 a 8 o un preparado según la reivindicación 11.

Figura 1:

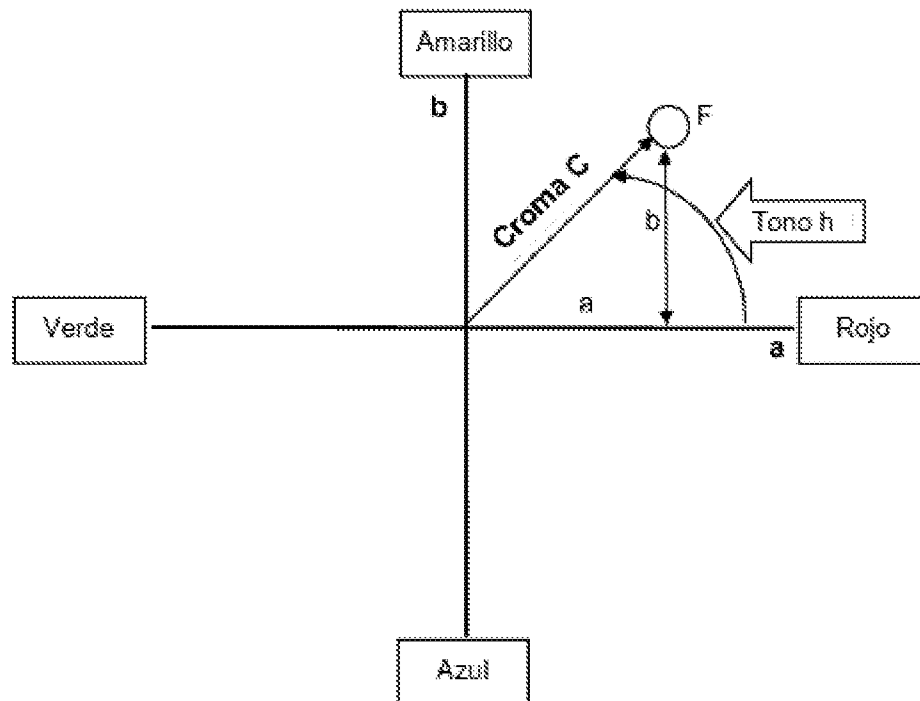


Figura 1: Geometrias de medición de efecto Byk mac (Byk-Garden, catálogo "Qualitätskontrolle für Lacke und Kunststoffe" 2011/2012, pág. 97)

