

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 007 382**

51 Int. Cl.:

C09C 1/64 (2006.01)

C09C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2014 PCT/IB2014/064543**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.03.2015 WO15040537**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2014 E 14845588 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2024 EP 3046974**

54 Título: **Pigmentos de efecto no magnetizable**

30 Prioridad:

19.09.2013 EP 13185196

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

20.03.2025

73 Titular/es:

**SUN CHEMICAL B.V. (100.00%)
Leeuwendseweg 3-t
1382 LV Weesp, NL**

72 Inventor/es:

**WOSYLUS, ARON y
SCHMID, RAIMUND**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 3 007 382 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 efecto no magnetizable

5 Los pigmentos de brillo o efecto se usan en muchos ámbitos, por ejemplo, en recubrimientos de automóviles, recubrimientos decorativos, pigmentación de plásticos, pinturas, tintas de impresión y cosméticos.

10 El efecto óptico se basa en la reflexión dirigida de la luz en partículas pigmentarias predominantemente laminares, de orientación paralela, metálicas o fuertemente refractivas. Dependiendo de la composición de las plaquetas pigmentarias, se producen fenómenos de interferencia, reflexión y absorción que crean efectos de color y luminosidad dependientes del ángulo.

15 Los pigmentos de efecto metálico son todos los sustratos en forma de plaqueta conocidos por el trabajador especializado, siendo ejemplos las placas de aluminio o las placas de aluminio recubiertas de óxido metálico.

20 Los pigmentos de aluminio en forma de plaquetas con un recubrimiento de óxido de hierro son bien conocidos y se describen por ejemplo, en EP 0 033 457. Pertenecen a la clase de pigmentos de efecto que, en virtud de sus particulares propiedades de color, han encontrado un amplio uso en la coloración de recubrimientos, pinturas, tintas de impresión, plásticos, composiciones y esmaltes cerámicos y preparados cosméticos decorativos.

25 Los pigmentos de aluminio recubiertos de óxido de hierro obtienen su particular perfil óptico de una combinación de reflexión especular en la superficie de la plaqueta de aluminio, absorción selectiva de la luz en la capa de óxido de hierro e interferencia de la luz en las superficies similares a películas de la capa de óxido de hierro. La interferencia de la luz da lugar a un color que viene determinado principalmente por el grosor de la capa de óxido de hierro. Por lo tanto, los polvos pigmentarios secos presentan las siguientes tonalidades en el aire con el aumento del grosor de la capa de óxido de hierro, que se clasifican como debidas a interferencias de primer orden o de segundo orden:

30 1. colores de interferencia de primer orden: amarillo pálido, verde-dorado, dorado, rojizo-dorado, rojo, violeta, gris-violeta;

2. colores de interferencia de segundo orden: amarillo, dorado, dorado rojizo, dorado rojizo, rojo.

35 Los pigmentos de aluminio recubiertos de óxido de hierro son muy brillantes y opacos, por lo que se usan mucho en recubrimientos para automóviles. Los pigmentos que se usan habitualmente en este campo se basan en plaquetas de aluminio y presentan un efecto de espejo metálico.

40 Las capas de óxido metálico de los pigmentos de efecto pueden proporcionarse sobre las partículas de sustrato metálico por descomposición en fase gaseosa de compuestos metálicos volátiles en presencia de oxígeno y/o vapor de agua o mediante un proceso de recubrimiento químico-húmedo (por ejemplo, proceso sol-gel).

45 EP 0 033 457 A2 describe un proceso para la preparación de pigmentos de efecto coloreados que comprenden un sustrato metálico cuya superficie está al menos parcialmente cubierta con un óxido de hierro, en donde el pentacarbonilo de hierro se oxida a óxido de hierro en un lecho fluidizado de los sustratos metálicos con oxígeno a más de 100 °C. WO 2005/049739A2 se refiere a pigmentos de efecto que comprenden un núcleo de aluminio o un núcleo de aleación de aluminio, y una capa que contiene óxido de aluminio u óxido/hidróxido de aluminio que rodea el núcleo de aluminio o el núcleo de aleación de aluminio. Dichos pigmentos pueden obtenerse por oxidación química húmeda de pigmentos de aluminio en forma de placa o de pigmentos de aleación de aluminio. DE19836810A1 se refiere a pigmentos multicapa basados en sustratos metálicos en forma de plaqueta recubiertos con dos o más capas de óxido metálico mediante un proceso de un único recipiente en un medio exclusivamente acuoso. Fachmida Gulshan *et al.*, *American Journal of Materials Science and Engineering*, vol.1, no.1, 2013, páginas 6-11 divulga compuestos de $Fe_2O_3-Al_2O_3$ con diferentes composiciones de Fe/Al que fueron sintetizados por el método de coprecipitación (CP) y calcinados a 300-1000 °C.

55 En los métodos de preparación por vía húmeda, las capas que contienen óxido metálico pueden aplicarse por reacción hidrolítica de sales metálicas apropiadas, por ejemplo, sales de hierro(III), tales como cloruro y sulfato de hierro(III), nitrato de hierro(III) o compuestos, organometálicos hidrolizables.

60 Los detalles sobre la preparación de una capa de recubrimiento de óxido metálico sobre un sustrato de base metálica de un pigmento de efecto se proporcionan, por ejemplo, en EP 0 708 154 A2.

DE 19836810 describe la preparación de escamas de aluminio pasivadas y recubiertas de óxido de hierro en un proceso de un único paso usando un medio de recubrimiento acuoso.

65 Típicamente, el material pigmentario coloreado obtenido del método de preparación química por vía húmeda se somete a un paso de tratamiento térmico para obtener el pigmento coloreado de efecto final. Una capa de óxido

metálico preparada mediante un método de preparación químico-húmedo puede contener grupos hidroxilo debido a una reacción de condensación incompleta de especies precursoras hidrolizadas o agua ligada. Por razones colorísticas, se prefiere la conversión de la capa que contiene hidróxido en la capa de óxido durante el proceso de fabricación para evitar cualquier desplazamiento indeseado del color del pigmento en el producto que contiene el pigmento aplicado. La conversión de la capa que contiene hidróxido en la capa final de óxido se realiza típicamente mediante secado en un horno de secado.

Sin embargo, si el sustrato metálico del pigmento de efecto comprende aluminio, tal paso de secado puede desencadenar una reacción aluminotérmica.

Las reacciones aluminotérmicas son reacciones químicas altamente exotérmicas entre el aluminio que actúa como agente reductor y un óxido metálico, tales como el óxido de hierro o el óxido de titanio. El ejemplo más destacado es la reacción termita entre el aluminio y el óxido de hierro. Sin embargo, el aluminio también puede reaccionar con un óxido de titanio u otros óxidos, tal como el SiO_2 .

Para reducir el riesgo de desencadenar una reacción aluminotérmica, el tratamiento térmico final puede realizarse a una temperatura más baja. Como alternativa, puede aplicarse un tratamiento térmico en un disolvente orgánico de alto punto de ebullición. Sin embargo, ha resultado que la formación de componentes de óxido de hierro magnéticos o magnetizables se promueve en tales condiciones, resultando por lo mismo en un pigmento magnético o magnetizable. Para una serie de aplicaciones, es preferible o incluso necesario disponer de un pigmento de efecto no magnético.

WO 2005/049739 describe un pigmento de efecto que comprende un sustrato a base de aluminio, una capa porosa de óxido de aluminio y/o hidróxido de aluminio, y una capa de óxido de hierro que penetra parcialmente en los poros de la capa de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlOOH}$, generando por lo mismo una capa intermedia con áreas alternas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlOOH}$ puro y óxido de hierro puro. Los pigmentos de efecto como se describen en WO 2005/049739 dan lugar a características de cambio de color suaves.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un pigmento de efecto que contenga óxido de hierro que sea no magnético incluso si se obtiene con un paso final de tratamiento térmico en condiciones de temperatura suaves. Preferiblemente, las propiedades ópticas del pigmento de efecto que contiene óxido de hierro no magnético incluyen características de cambio de color pronunciadas (contraste claro/oscuro) y un color brillante. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para preparar un óxido de hierro no magnético que contenga pigmento de efecto.

El objeto se resuelve mediante un pigmento de efecto coloreado, que comprende

- un sustrato de aluminio o de una aleación de aluminio opcionalmente recubierto con una o varias capas de pasivación, y
- una capa de óxido de hierro dopada con aluminio.

En la presente invención, se ha observado que el dopado de la capa de óxido de hierro sobre el sustrato a base de aluminio (que opcionalmente puede estar pasivado) con aluminio resulta en un pigmento de efecto que no es magnético ni magnetizable, pero que sigue mostrando unas características de cambio de color pronunciadas (contraste claro/oscuro) y un color brillante.

Dado que la presente invención se refiere a materiales pigmentarios, el término "sustrato" se refiere a un sustrato particulado, por ejemplo, en forma de escamas o plaquetas, como se explica más adelante con más detalle.

El sustrato es de aluminio o aleación de aluminio, preferiblemente en forma de escamas o plaquetas. Como aleación de aluminio ejemplar puede citarse el bronce de aluminio. Las plaquetas o escamas de aluminio o de aleaciones de aluminio se fabrican de manera sencilla desprendiéndose de láminas o por técnicas comunes de atomización y trituración. Las plaquetas adecuadas de aluminio o de aleaciones de aluminio se fabrican, por ejemplo, por el proceso Hall por molienda húmeda en aguarrás. El material de partida es una granalla de aluminio atomizada e irregular que se muele con bolas en aguarrás y en presencia de lubricante hasta obtener partículas en forma de plaquetas y, subsecuentemente, se clasifica.

El grosor promedio y el diámetro promedio de las plaquetas o escamas de aluminio o aleaciones de aluminio pueden variar en un amplio rango. Típicamente, el grosor promedio de las plaquetas o escamas puede estar dentro del rango de 10 nm a 1000 nm, y el diámetro promedio puede estar dentro del rango de 8 μm a 50 μm . Típicamente, la relación entre el diámetro promedio y el grosor promedio puede estar dentro del rango de 30 a 5000.

Opcionalmente, el aluminio o la aleación de aluminio se recubre con una capa pasivante. Las capas pasivantes adecuadas son generalmente conocidas por el experto. La capa pasivante es preferiblemente una capa inorgánica, tal como una capa de fosfato metálico, o una capa de óxido inorgánico. Si la capa inorgánica pasivante es una

capa de fosfato metálico, el metal puede seleccionarse de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Zr, Nb, Mo, Ta o W. Si la capa inorgánica pasivante es una capa de óxido inorgánico, el óxido puede seleccionarse de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Zr, Nb, Mo, Ta, W, Ge, Si, Sn y óxidos de Bi, o cualquier combinación de los mismos. Si están presentes una o más capas pasivantes, se prefiere que la capa pasivante más externa no sea una capa de óxido de aluminio, una capa de hidróxido de aluminio, una capa de hidróxido de óxido de aluminio, o cualquier combinación de las mismas. En una realización preferiblemente, la capa pasivante más externa es de SiO_2 o TiO_2 , o una combinación o mezcla de los mismos.

En principio, una capa de pasivación puede producirse por un método químico-húmedo (por ejemplo, usando un compuesto precursor que se hidroliza y forma la capa de pasivación) o un método de deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés). Los métodos para preparar una capa pasivante sobre un sustrato de pigmento de efecto, tal como las plaquetas de aluminio, son generalmente conocidos por el experto. En el proceso de química húmeda, los compuestos precursores apropiados, tales como compuestos orgánicos de silicio y/o aluminio en los que los grupos orgánicos están unidos a los metales mediante átomos de oxígeno, se hidrolizan en presencia de las partículas del sustrato (por ejemplo, escamas o plaquetas de aluminio) y de un disolvente orgánico en el que los compuestos metálicos son solubles. Preferiblemente, un alcóxido metálico (especialmente tetraetoxisilano y triisopropóxido de aluminio) se hidroliza en presencia de un alcohol (por ejemplo, etanol o isopropanol) y un catalizador básico o ácido (por ejemplo, amoníaco acuoso y/o aminas). Esto se hace preferiblemente al cargar inicialmente partículas de sustrato, isopropanol, agua y amoníaco, calentar esta mezcla hasta una temperatura de 40 °C a 80 °C, con agitación y añadir continuamente una solución del alcóxido metálico en isopropanol. Después de un tiempo subsecuente de agitación, usualmente de 1 a 15 h, la mezcla se enfría a temperatura ambiente y el pigmento recubrimiento se aísla por filtración, lavado y, opcionalmente, secado. En EP 0 708 154 A2 y DE 4405492 A se ofrecen, por ejemplo, más detalles sobre el método de preparación de una capa pasivante sobre aluminio.

Como se verá más adelante con más detalle, la preparación de la capa de pasivación sobre el sustrato pigmentario a base de aluminio puede incluir también un paso de tratamiento térmico en un medio líquido que contenga uno o más líquidos orgánicos de alto punto de ebullición.

Preferiblemente, el aluminio o la aleación de aluminio (preferiblemente en forma de escamas o plaquetas) del sustrato no se somete a ninguna oxidación química en húmedo, ya que esto puede reducir las pronunciadas características de cambio de color y además genera gas hidrógeno no deseado en el proceso de preparación.

La capa de óxido de hierro dopada con Al puede aplicarse directamente sobre el sustrato (es decir, sobre el aluminio o, si está presente, sobre la capa de pasivación más externa del sustrato). Sin embargo, en principio, el pigmento de efecto coloreado puede comprender adicionalmente una o más capas intermedias de recubrimiento entre el sustrato y la capa de óxido de hierro dopado con Al.

Preferiblemente, la capa de óxido de hierro dopado con Al no se aplica sobre (es decir, no está en contacto con) una capa de óxido de aluminio, una capa de hidróxido de aluminio, una capa de hidróxido de óxido de aluminio, o una combinación de las mismas; en particular, no sobre una capa porosa de óxido de aluminio, una capa porosa de hidróxido de aluminio, una capa porosa de hidróxido de óxido de aluminio, o una combinación de las mismas.

Preferiblemente, la cantidad de dopante Al es tal que no se forma ninguna fase separada de Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ y/o $\text{AlO}(\text{OH})$ en la capa de óxido de hierro dopada con Al. La formación de las fases de Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ y/o $\text{AlO}(\text{OH})$ en la capa de óxido de hierro dopada con Al puede detectarse por medios analíticos conocidos por el experto, tales como la microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) en combinación con la espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDXS, por sus siglas en inglés).

Preferiblemente, la capa de óxido de hierro dopada con aluminio contiene hasta 10 % en peso de Al, basado en la cantidad total de átomos de Fe y Al en la capa de óxido de hierro dopada con aluminio.

La concentración de aluminio en la capa de óxido de hierro se determinó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) en combinación con EDXS (espectroscopía de rayos X por dispersión de energía).

Las muestras de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se prepararon por ultramicrotomía y se investigaron en un equipo Tecnai G2-F20ST (FEI Company, Hillsboro, EE.UU.) operado a 200 keV. Se aplicó la espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDXS) para determinar las composiciones químicas en distintos puntos de la muestra usando un sistema de detección EDX con una resolución energética de 131 eV en Mn-K α (EDAX, Mahwah, EE.UU.). Las imágenes y los datos espectroscópicos se evaluaron usando el paquete de software Olympus (Tokio, Japón) iTEM 5.2 (Build 3554) y FEI TIA 4.1.202. Preferiblemente, la composición química local (en particular la concentración local de aluminio en % en peso) se determina en puntos equidistantes (cada punto tiene sus puntos vecinos a una distancia de, por ejemplo, 40 nm o 20 nm) distribuidos por la capa de óxido de hierro dopado con aluminio, y la concentración (promedio) de aluminio de la capa de óxido de hierro dopado con aluminio se determina posteriormente a partir de estos valores de concentración local de aluminio.

Preferiblemente, la capa de óxido de hierro dopada con Al contiene de 0,05 % en peso a 10 % en peso de Al, o de

0,1 % en peso a 10 % en peso de Al, más preferiblemente de 0,5 % en peso a 10 % en peso de Al, aún más preferiblemente de 0,5 % en peso a 8 % en peso de Al, o de 0,5 % en peso a 6 % en peso de Al, basado en la cantidad total de átomos de Fe y Al en la capa de óxido de hierro dopada con Al.

5 Como cualquier capa, la capa de óxido de hierro dopado con Al del pigmento de efecto de la presente invención tiene una superficie inferior y una superficie superior. La superficie inferior está en contacto con el sustrato y la superior es opuesta a la inferior. Asimismo, la capa de óxido de hierro dopado con aluminio tiene una parte cercana al sustrato que incluye la superficie inferior y una parte alejada del sustrato que incluye la superficie superior.

10 En la presente invención, se prefiere que la concentración de Al en la parte cercana al sustrato de la capa de óxido de hierro dopada con Al sea mayor que la concentración de Al en la parte alejada del sustrato de la capa de óxido de hierro dopada con Al. En una realización preferida, la parte cercana al sustrato tiene una concentración C1 de Al (expresada en % en peso, basada en la cantidad de átomos de Fe y Al en la parte cercana al sustrato) y la parte alejada del sustrato tiene una concentración C2 de Al (expresada en % en peso, basada en la cantidad de átomos de Fe y Al en la parte alejada del sustrato), y $C1 \geq 1,25 \times C2$; más preferiblemente $C1 \geq 1,5 \times C2$. Las partes sustrato-cercano y sustrato-remoto pueden tener cada una un grosor de, por ejemplo, 120 nm (es decir, cubriendo la parte de la capa de óxido de hierro dopado con Al que se extiende 120 nm desde la superficie inferior (sustrato-cercano) o la superficie superior (sustrato-remoto)) u 80 nm o 40 nm.

20 Las concentraciones de aluminio en las partes cercanas y alejadas del sustrato se determinan mediante TEM en combinación con EDXS, como se describe anteriormente.

25 Preferiblemente, la capa de recubrimiento de óxido de hierro dopado con aluminio cubre al menos 50 %, más preferiblemente al menos 75 %, o al menos 90 % de la superficie del sustrato a base de aluminio, o incluso puede cubrir completamente la superficie del sustrato a base de aluminio. La cobertura superficial del sustrato por la capa de óxido de hierro dopado con aluminio puede determinarse por microscopía electrónica de transmisión.

30 El término "óxido de hierro" se refiere a los óxidos de hierro totalmente condensados, pero también a los óxidos de hierro que aún contienen grupos hidroxilo (es decir, "óxido de hierro que contiene hidroxilo").

35 El término "óxido de hierro que contiene hidroxilo" indica que el óxido de hierro todavía contiene grupos hidroxilo debido a una condensación incompleta durante la formación del óxido de hierro, y/o que el óxido de hierro todavía contiene agua. Los grupos hidroxilo pueden estar distribuidos por todo el óxido de hierro, o pueden estar presentes solamente en algunas áreas del óxido de hierro mientras que las otras áreas, debido a la condensación completa, ya no contienen grupos hidroxilo. Si no se indica específicamente, el término "óxido de hierro" abarca cualquier relación estequiométrica entre hierro y oxígeno que pueda existir en los óxidos de hierro comúnmente conocidos.

El óxido de hierro puede estar representado preferiblemente por una de las fórmulas siguientes:

40 Fe_2O_3 , $FeO(OH)$, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ con $n \geq 2$, $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2$,

o puede ser una mezcla de dos o más de estos óxidos de hierro que contienen hidroxilo.

45 La capa de óxido de hierro dopada con aluminio puede tener un grosor que resulte en un color de acuerdo con series de interferencia de primer orden o de segundo orden.

50 Si el grosor de la capa de óxido de hierro dopado con Al está dentro de un rango que resulta en colores de interferencia de primer orden, estos colores pueden ser amarillo pálido, verde-dorado, dorado, rojizo-dorado, rojo, violeta o gris-violeta. Si el grosor de la capa del recubrimiento de óxido de hierro que contiene hidroxilo está dentro de un rango que resulta en colores de interferencia de segundo orden, estos colores pueden ser amarillo, dorado, dorado rojizo, dorado rojizo o rojo.

55 En la presente invención, es posible que la capa de óxido de hierro dopado con Al represente la capa de recubrimiento más externa del pigmento de efecto. Alternativamente, se aplican una o más capas de recubrimiento adicionales sobre la capa de óxido de hierro dopado con aluminio.

60 Si están presentes, la una o más capas de recubrimiento adicionales pueden seleccionarse de una capa de óxido inorgánico, tales como SiO_2 , TiO_2 , una capa de polímero, una capa de recubrimiento de organosilano, o cualquier combinación de las mismas.

65 En una realización preferida, el pigmento de efecto contiene una capa de recubrimiento final que se selecciona de una capa polimérica, una capa de recubrimiento de organosilano, o combinaciones de las mismas. El término "capa de recubrimiento final" es sinónimo de "capa de recubrimiento exterior". Con tal capa de recubrimiento final, puede ajustarse la polaridad superficial del pigmento de efecto, lo que a su vez puede mejorar la dispersabilidad en un medio específico al que se añadirá el pigmento de efecto, o puede mejorar la unión del pigmento de efecto a un sistema aglutinante.

De acuerdo con otro aspecto, la presente invención proporciona una composición que comprende el pigmento de efecto coloreado como se describe anteriormente.

- 5 Preferiblemente, la composición contiene un material orgánico de alto peso (por ejemplo, un polímero) en el que se dispersa preferiblemente el pigmento de efecto coloreado.

10 El material orgánico de alto peso molecular puede ser de origen natural o sintético. Los materiales orgánicos de alto peso molecular usualmente tienen un peso molecular de al menos 103 g/mol. Pueden ser, por ejemplo, resinas naturales, aceites secantes, caucho o caseína, o sustancias naturales derivadas de los mismos, tales como caucho clorado, resinas alquídicas modificadas con aceite, viscosa, éteres o ésteres de celulosa, tales como etilcelulosa, acetato de celulosa, propionato de celulosa, acetobutirato de celulosa o nitrocelulosa, pero sobre todo polímeros orgánicos totalmente sintéticos (plásticos termoestables y termoplásticos), tal como se obtienen por polimerización, policondensación o poliadición. De la clase de las resinas de polimerización cabe mencionar, especialmente, las poliolefinas, tales como polietileno, polipropileno o poliisobutileno, y también las poliolefinas sustituidas, tales como los productos de polimerización del cloruro de vinilo, acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo, ésteres del ácido acrílico, ésteres del ácido metacrílico o el butadieno, y también los productos de copolimerización de dichos monómeros, tales como, especialmente, ABS o EVA (por sus siglas en inglés, respectivamente). De la serie de las resinas de poliadición y las resinas de policondensación cabe mencionar, por ejemplo, los productos de condensación del formaldehído con fenoles, denominados fenoplastos, y los productos de condensación del formaldehído con urea, tiourea o melamina, denominados aminoplastos, y los poliésteres usados como resinas de recubrimiento de superficies, ya sean saturados, tales como las resinas alquídicas, o insaturados, tales como las resinas de maleato; también los poliésteres lineales y las poliamidas, los poliuretanos o las siliconas. Dichos compuestos de alto peso molecular pueden estar presentes solos o en mezclas, en forma de masas plásticas o fundidos. También pueden estar presentes en forma de sus monómeros o en estado polimerizado, en forma disuelta como formadores de película o aglutinantes para recubrimientos o tintas de impresión, tales como, por ejemplo, aceite de linaza hervido, nitrocelulosa, resinas alquídicas, resinas de melamina y resinas de urea-formaldehído o resinas acrílicas.

20 Dependiendo del uso contemplado, la cantidad del pigmento de efecto coloreado en la composición puede variar en un amplio rango, por ejemplo, de 0,01 a 80 % en peso, más preferiblemente de 0,1 a 30 % en peso, basado en el material orgánico de alto peso molecular.

35 La composición que comprende el pigmento de efecto coloreado puede ser, por ejemplo, una composición de recubrimiento tal como una composición de laca o una composición de pintura, La composición también puede ser una composición cosmética.

De acuerdo con otro aspecto, la presente invención proporciona un proceso para preparar un pigmento de efecto coloreado, que comprende

40 (a) proporcionar un sustrato de aluminio o de una aleación de aluminio, opcionalmente recubierto con una o varias capas de pasivación,

45 (b) recubrir el sustrato en un medio de recubrimiento líquido con una capa de óxido de hierro dopado con aluminio, en donde el medio de recubrimiento líquido comprende un compuesto precursor de óxido de hierro y un compuesto de aluminio.

Por lo que respecta al sustrato y su preparación, cabe remitirse a lo expuesto anteriormente al describir el pigmento de efecto coloreado.

50 Preferiblemente, el pigmento de efecto coloreado obtenido u obtenible por el proceso de la presente invención corresponde al pigmento de efecto coloreado como se describe anteriormente.

55 Como se ha indicado anteriormente, el sustrato se recubre con un medio de recubrimiento líquido, que comprende un compuesto precursor de óxido de hierro y un compuesto de aluminio, con una capa de óxido de hierro dopado con aluminio.

60 Preferiblemente, el medio de recubrimiento líquido es un medio de recubrimiento acuoso. Típicamente, el medio de recubrimiento acuoso contiene agua en una cantidad de 10 % en peso a 100 % en peso, o de 30 % en peso a 100 % en peso, o de 50 % en peso a 100 % en peso, o de 60 % en peso a 100 % en peso, basado en la cantidad total de líquidos en el medio de recubrimiento acuoso.

65 El experto conoce los compuestos de aluminio que pueden usarse en un proceso de recubrimiento en un medio de recubrimiento líquido, preferiblemente acuoso. Los compuestos de aluminio ejemplares son, por ejemplo, sales de aluminio tales como sulfato de aluminio, haluros de aluminio, nitrato de aluminio, fosfato de aluminio, compuestos de aluminio hidrolizables tales como alcóxidos de aluminio (por ejemplo, isopropóxido de aluminio),

compuestos complejos de aluminio tales como acetilacetona de aluminio, o combinaciones o mezclas de los mismos.

5 Los compuestos precursores de óxido de hierro que pueden usarse para proporcionar un recubrimiento de óxido de hierro mediante un proceso químico-húmedo son generalmente conocidos por los expertos. Los compuestos precursores de óxido de hierro ejemplares son, por ejemplo, sales de hierro, tales como haluros de hierro(III) (por ejemplo, cloruro de Fe(III)), nitrato de hierro(III), sulfato de hierro(III), compuestos de hierro hidrolizables, tales como alcóxidos de hierro, compuestos complejos de hierro, tales como acetilacetona de hierro, o cualquier combinación o mezcla de los mismos.

10 El compuesto de aluminio y el compuesto precursor de óxido de hierro pueden añadirse al medio de recubrimiento líquido en cualquier secuencia. A modo de ejemplo, el compuesto de aluminio puede disolverse, al menos parcialmente, en el medio de recubrimiento líquido, seguido de la adición de un compuesto precursor de óxido de hierro. Alternativamente, es posible añadir el compuesto de aluminio y el compuesto precursor de óxido de hierro simultáneamente, o añadir primero el compuesto precursor de óxido de hierro y posteriormente el compuesto de aluminio.

15 Como se ha indicado anteriormente, se aplica una capa de óxido de hierro dopado con aluminio sobre el sustrato. Esto puede lograrse al llevar el medio de recubrimiento líquido a condiciones de formación de óxido de hierro. Las condiciones adecuadas para iniciar la formación de óxido de hierro en un proceso químico-húmedo son generalmente conocidas por el experto y se describen por ejemplo, en DE 198 36 810 A1, EP 0 708 154, EP 0 668 329, y EP 1 553 144.

20 En principio, la capa de óxido de hierro dopado con aluminio puede aplicarse sobre el sustrato con un pH ácido o alcalino. Preferiblemente, cuando se aplica la capa de óxido de hierro dopado con aluminio sobre el sustrato, el medio de recubrimiento líquido tiene un pH de 5 o menos, más preferiblemente de 4 a 2. Preferiblemente, el pH del medio acuoso de recubrimiento se mantiene constante mientras se aplica la capa de óxido de hierro dopado con aluminio sobre el sustrato.

25 Al aplicar la capa de óxido de hierro dopado con aluminio sobre el sustrato, la temperatura del medio de recubrimiento líquido puede variar en un amplio rango, tal como al menos 20 °C, por ejemplo, de 20 °C a 100 °C o de 30 °C a 100 °C.

30 Por consiguiente, las condiciones preferibles de formación de óxido de hierro incluyen un pH del medio de recubrimiento líquido igual o menor a 5 y/o una temperatura del medio de recubrimiento líquido igual o mayor a 20 °C.

35 En una realización preferida, el compuesto de aluminio se disuelve al menos parcialmente en el medio de recubrimiento líquido, seguido del ajuste del pH y/o la temperatura del medio de recubrimiento líquido a las condiciones de formación de óxido de hierro y posteriormente la adición del compuesto precursor de óxido de hierro. Alternativamente, en otra realización preferida, el pH y/o la temperatura del medio de recubrimiento líquido se ajustan a las condiciones de formación de óxido de hierro, seguido de la adición del compuesto de aluminio y del compuesto precursor de óxido de hierro, ya sea simultáneamente o primero el compuesto de aluminio y subsecuentemente el compuesto precursor de óxido de hierro. El compuesto precursor del óxido de hierro puede añadirse al medio de recubrimiento líquido de forma continua, escalonada o de una sola vez. Preferiblemente, el compuesto precursor del óxido de hierro se añade continuamente.

40 Típicamente, el compuesto precursor de óxido de hierro se alimenta continuamente al medio de recubrimiento líquido hasta que se obtiene el color predeterminado del pigmento de efecto.

45 El compuesto de aluminio puede añadirse de forma continua, escalonada o de una sola vez.

50 Preferiblemente, el pigmento de efecto coloreado obtenido en el paso (b) se somete subsecuentemente a un paso de tratamiento térmico, por ejemplo, para secar el pigmento y/o efectuar una mayor condensación en la capa de óxido de hierro dopado con Al. Debido a la presencia de Al en el óxido de hierro, el paso de tratamiento térmico puede llevarse a cabo en condiciones bastante suaves, por ejemplo, a una temperatura menor a 450 °C, o menor a 400 °C, o incluso menor a 300 °C, permitiendo al mismo tiempo la formación de un pigmento de efecto no magnético.

55 Preferiblemente, el aluminio o la aleación de aluminio del sustrato se recubre con una capa pasivante. Las capas pasivantes adecuadas son generalmente conocidas por el experto. La capa pasivante es preferiblemente una capa inorgánica, tal como una capa de fosfato metálico, o una capa de óxido inorgánico. Si la capa inorgánica pasivante es una capa de fosfato metálico, el metal puede seleccionarse de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Zr, Nb, Mo, Ta o W. Si la capa inorgánica pasivante es una capa de óxido inorgánico, el óxido puede seleccionarse de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Zr, Nb, Mo, Ta, W, Ge, Si, Sn y óxidos de Bi, o cualquier combinación de los mismos. Si están presentes una o más capas pasivantes, se prefiere que la capa pasivante más externa no sea una capa

de óxido de aluminio, una capa de hidróxido de aluminio, una capa de hidróxido de óxido de aluminio, o cualquier combinación de las mismas. En una realización preferiblemente, la capa pasivante más externa es de SiO_2 o TiO_2 , o una combinación o mezcla de los mismos.

5 En principio, la capa pasivante puede producirse por un método químico-húmedo o un método de deposición química de vapor (CVD). Los métodos para preparar una capa pasivante sobre un sustrato de pigmento de efecto, tal como las plaquetas de aluminio, son generalmente conocidos por el experto. En el proceso de química húmeda, los compuestos precursores apropiados, tales como compuestos orgánicos de silicio y/o aluminio en los que los grupos orgánicos están unidos a los metales mediante átomos de oxígeno, se hidrolizan en presencia de las partículas del sustrato (por ejemplo, escamas o plaquetas de aluminio) y de un disolvente orgánico en el que los compuestos metálicos son solubles. Preferiblemente, un alcóxido metálico (especialmente tetraetoxisilano y triisopropóxido de aluminio) se hidroliza en presencia de un alcohol (por ejemplo, etanol o isopropanol) y un catalizador básico o ácido (por ejemplo, amoníaco acuoso y/o aminas). Esto se hace preferiblemente al cargar inicialmente partículas de sustrato, isopropanol, agua y amoníaco, calentar esta mezcla hasta una temperatura de 40 °C a 80 °C, con agitación y añadir continuamente una solución del alcóxido metálico en isopropanol. Después de un tiempo subsecuente de agitación, usualmente de 1 a 15 h, la mezcla se enfría a temperatura ambiente y el pigmento recubrimiento se aísla por filtración, lavado y, opcionalmente, secado. En EP 0 708 154 A2 y DE 4405492 A se ofrecen, por ejemplo, más detalles sobre el método de preparación de una capa pasivante sobre aluminio.

20 Como se verá más adelante con más detalle, la preparación de la capa de pasivación sobre el sustrato pigmentario a base de aluminio puede incluir también un paso de tratamiento térmico en un medio líquido que contenga uno o más líquidos orgánicos de alto punto de ebullición.

25 Preferiblemente, el aluminio o la aleación de aluminio (preferiblemente en forma de escamas o plaquetas) del sustrato no se somete a ninguna oxidación química en húmedo, ya que esto puede reducir las pronunciadas características de cambio de color y además genera gas hidrógeno no deseado.

30 Preferiblemente, el proceso también incluye un paso de modificación de la superficie en donde se aplica un agente modificador de la superficie sobre el pigmento de efecto coloreado. El experto conoce los compuestos adecuados para modificar las propiedades superficiales de los pigmentos de efecto. Preferiblemente, el agente modificador de la superficie es un polímero o un compuesto que tiene un grupo funcional reactivo a la superficie del pigmento de efecto, tal como un alcoxisilano. El experto conoce los métodos de modificación de la superficie de los pigmentos de efecto y los agentes modificadores de la superficie adecuados, tales como los silanos con grupos funcionales reactivos con la superficie (por ejemplo, alcoxisilanos, etc.), que pueden mejorar la compatibilidad del material pigmentario de efecto con el barniz o la laca. Los métodos y agentes de modificación de superficies se describen por ejemplo, en EP 1 682 622, EP 1 904 587 y EP 0 688 833.

40 Una capa de óxido metálico (tal como una capa de óxido de hierro) proporcionada sobre un sustrato mediante un paso de proceso químico-húmedo puede seguir incluyendo un número significativo de grupos hidroxilo, debido a la condensación incompleta entre las especies precursoras hidrolizadas y/o a la presencia de agua. El riesgo de desencadenar una reacción aluminotérmica puede reducirse si la condensación posterior del óxido metálico que contiene hidroxilo se lleva a cabo por un tratamiento térmico en un disolvente de alto punto de ebullición.

45 En una realización preferida de la presente invención, la capa de óxido de hierro dopado con aluminio recubierta sobre el sustrato en el paso (b) es una capa de óxido de hierro dopado con aluminio que contiene hidroxilo de un primer pigmento de efecto coloreado CEP1 (por sus siglas en inglés); en donde el proceso comprende además

50 (c) proporcionar el primer pigmento de efecto coloreado CEP1 en un medio de postratamiento líquido que comprenda uno o más líquidos orgánicos de alto punto de ebullición, y

(d) calentar el medio de postratamiento líquido a una temperatura de al menos 90 °C para convertir el primer pigmento de efecto coloreado CEP1 en un segundo pigmento de efecto coloreado CEP2.

55 El riesgo de iniciar una reacción aluminotérmica mientras se somete el pigmento de efecto a un tratamiento térmico final también puede reducirse cuando se añade un sólido inorgánico no metálico al medio de recubrimiento líquido, preferiblemente el sólido inorgánico no metálico se selecciona de silicatos o filosilicatos en láminas o en capas, óxidos de aluminio, aluminosilicatos, vidrio, o cualquier combinación de los mismos. El sólido inorgánico no metálico que se añade al medio acuoso de recubrimiento puede estar sin recubrir o recubierto, por ejemplo, con una capa de óxido metálico, tales como un óxido de hierro o una capa de óxido de titanio.

60 Un filosilicato o silicato en láminas o capas preferido es la mica. La mica es comúnmente conocida por los expertos y está disponible en el mercado. En la presente invención, se puede usar tanto mica sintética como mica natural. Los ejemplos de materiales de mica que pueden mencionarse incluyen, por ejemplo, la flogopita y la fluoroflogopita.

65 El tamaño promedio de las partículas del sólido inorgánico no metálico puede variar en un amplio rango. Preferiblemente, se elige un tamaño promedio de las partículas del sólido inorgánico no metálico que sea similar

al tamaño promedio de las partículas del pigmento de efecto coloreado. En una realización preferida, el tamaño promedio de las partículas del sólido inorgánico no metálico y el tamaño promedio de las partículas del pigmento de efecto coloreado no difieren en más de 30 %, más preferiblemente no difieren en más de 15 %. En una realización preferida, el sólido inorgánico no metálico tiene una morfología en forma de placa y una relación de aspecto que difiere en menos de 30 %, más preferiblemente en menos de 15 % de la relación de aspecto del sustrato pigmentario.

Preferiblemente, el sólido inorgánico no metálico se añade al medio de recubrimiento líquido en una cantidad de 1 % en peso a 50 % en peso, más preferiblemente de 5 % en peso a 30 % en peso, basado en la cantidad del pigmento de efecto coloreado.

Mientras se añade el sólido inorgánico no metálico, el medio de recubrimiento líquido se agita preferiblemente para mezclar efectivamente el sólido inorgánico no metálico y el pigmento de efecto coloreado.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la presencia del sólido inorgánico no metálico ayuda a suprimir una reacción aluminotérmica, particularmente si el material que contiene el pigmento se somete a una etapa de secado en una etapa posterior.

Como se ha indicado anteriormente, el proceso de la presente invención puede comprender opcionalmente un paso (c) de proporcionar el primer pigmento de efecto coloreado CEP1 (es decir, el sustrato que tiene un recubrimiento de óxido de hierro dopado con Al que contiene hidroxilo aplicado sobre el mismo) en un medio de postratamiento líquido que comprende uno o más líquidos orgánicos de alto punto de ebullición, y un paso (d) de calentar el medio de postratamiento líquido a una temperatura de al menos 90 °C para convertir el primer pigmento de efecto coloreado en un segundo pigmento de efecto coloreado CEP2.

Con el término "postratamiento" se indica que dicho tratamiento se lleva a cabo sobre un sustrato pigmentario que ya ha sido recubierto con el óxido metálico que contiene hidroxilo.

El primer pigmento de efecto coloreado CEP1 puede proporcionarse en el medio de postratamiento líquido al eliminar parcialmente el medio de recubrimiento líquido, obteniendo por lo mismo el primer pigmento de efecto coloreado CEP1 como material húmedo, y al suspender el CEP1 húmedo en el medio de postratamiento líquido.

La relación en peso entre el CEP1 húmedo (por ejemplo, en forma de torta de filtración húmeda) y uno o varios líquidos orgánicos de alto punto de ebullición está preferiblemente en el rango de 1/1 a 1/40, o de 1/2 a 1/20.

Preferiblemente, el medio de recubrimiento líquido se elimina parcialmente por filtración. Así, el primer pigmento de efecto coloreado CEP1 se obtiene en forma de torta de filtración húmeda, que se suspende subsecuentemente en el medio de postratamiento líquido.

El CEP1 húmedo (por ejemplo, en forma de torta de filtración húmeda) puede suspenderse en el medio de postratamiento líquido por medios comúnmente conocidos por el experto. El CEP1 húmedo puede transferirse a un recipiente que contenga el medio de postratamiento líquido y posteriormente suspenderse en el mismo. Alternativamente, el medio de postratamiento líquido puede introducirse en el CEP1 húmedo y la suspensión del CEP1 en el medio de postratamiento líquido puede transferirse subsecuentemente a otro recipiente.

La eliminación parcial del medio de recubrimiento líquido también puede realizarse por tratamiento térmico, posiblemente en combinación con un paso de filtración.

Después de la eliminación parcial del medio de recubrimiento líquido (por ejemplo, por filtración y/o evaporación), el CEP1 húmedo (por ejemplo, en forma de torta de filtración húmeda) debe contener todavía dicho medio de recubrimiento líquido en una cantidad suficiente para minimizar el riesgo de desencadenar una reacción aluminotérmica. Típicamente, el contenido de sólidos del CEP1 húmedo tras la eliminación parcial del medio de recubrimiento líquido puede estar dentro del rango de 10 % en peso a 90 % en peso, o de 20 % en peso a 80 % en peso, o de 30 % en peso a 70 % en peso.

El primer pigmento de efecto coloreado CEP1 también puede proporcionarse en el medio de postratamiento líquido al intercambiar continuamente el medio de recubrimiento líquido con el medio de postratamiento líquido.

El primer pigmento de efecto coloreado CEP1 también puede proporcionarse en el medio de postratamiento líquido al usar en el paso (b) un medio de recubrimiento líquido (preferiblemente acuoso) que ya contenga uno o más líquidos orgánicos de alto punto de ebullición, o al añadir uno o más líquidos orgánicos de alto punto de ebullición a la composición de recubrimiento líquido durante o después de la formación del primer pigmento de efecto coloreado CEP1, y al aumentar subsecuentemente, preferiblemente al maximizar, la cantidad relativa de líquido(s) orgánico(s) de alto punto de ebullición por tratamiento térmico, preferiblemente a una temperatura de al menos 90 °C, más preferiblemente al menos 100 °C, aún más preferiblemente al menos 120 °C, o al menos 140 °C. Debido a este tratamiento térmico, se eliminan, al menos parcialmente, los líquidos orgánicos de punto de ebullición más

bajo (si se comparan con los puntos de ebullición de uno o más líquidos de alto punto de ebullición) y, opcionalmente, el agua.

Como se ha indicado anteriormente, el medio de postratamiento líquido comprende uno o más líquidos orgánicos de alto punto de ebullición. Preferiblemente, el líquido orgánico de alto punto de ebullición tiene un punto de ebullición de al menos 90 °C, más preferiblemente de al menos 100 °C, aún más preferiblemente de al menos 120 °C, o de al menos 140 °C. En una realización preferida, el punto de ebullición del líquido orgánico de alto punto de ebullición está dentro del rango de 90 a 400 °C, más preferiblemente de 100 a 350 °C, o de 120 a 300 °C, o de 140 a 300 °C.

Los líquidos orgánicos que tienen un punto de ebullición dentro de los rangos como se describen anteriormente son conocidos por los expertos. Preferiblemente, el líquido orgánico de alto punto de ebullición se selecciona de alcoholes tales como alcoholes monohidroxílicos, dioles (por ejemplo, glicoles) o polioles, éteres de glicol (por ejemplo, éter monoetilico de dietilenglicol), éteres poliglicólicos, éteres monoetilicos de polietilenglicol, polipropilenglicoles, aldehídos, ésteres, ésteres carbonados como carbonato de propileno, ácidos orgánicos, amidas de ácidos orgánicos, lactamas como N-metilpirrolidona, cetonas, éteres, alcanos, alcanos sustituidos por haluros, alquenos, alquinos, compuestos aromáticos, polímeros líquidos o aceites minerales, o mezclas de los mismos.

Preferiblemente, el medio de postratamiento líquido contiene uno o más líquidos orgánicos de alto punto de ebullición en una cantidad de al menos 70 % en peso, más preferiblemente al menos 80 % en peso o al menos 90 % en peso, basado en el peso total de los componentes líquidos.

Como se ha indicado anteriormente, el medio de postratamiento líquido se calienta a una temperatura de al menos 90 °C, más preferiblemente de al menos 100 °C, aún más preferiblemente de al menos 120 °C, o incluso de al menos 140 °C, para convertir el primer pigmento de efecto coloreado en un segundo pigmento de efecto coloreado CEP2.

Preferiblemente, el medio de postratamiento líquido se calienta a una temperatura de 90 a 400 °C, más preferiblemente de 100 a 300 °C, o de 120 a 300 °C, o de 140 a 300 °C.

A estas temperaturas, es posible eliminar los líquidos orgánicos de punto de ebullición más bajo que aún pudieran estar presentes, así como el agua (si se usa una temperatura de calentamiento de al menos 100 °C), por lo que aumenta continuamente el contenido de los líquidos orgánicos de alto punto de ebullición.

Si el medio de postratamiento líquido contiene uno o más líquidos orgánicos de punto de ebullición más bajo, por ejemplo, por debajo de 90 °C o por debajo de 85 °C, y opcionalmente agua, puede ser preferible continuar calentando el medio de postratamiento líquido hasta que los líquidos orgánicos de punto de ebullición más bajo y opcionalmente el agua se eliminen al menos parcialmente del medio de postratamiento líquido.

En una realización preferida, el medio de postratamiento líquido se calienta a una temperatura de al menos 90 °C, más preferiblemente al menos 100 °C o al menos 120 °C, o incluso al menos 140 °C, por al menos un periodo que sea suficiente para maximizar la cantidad relativa de líquido(s) orgánico(s) de alto punto de ebullición, basado en la cantidad total de componentes líquidos, seguido opcionalmente de un tratamiento térmico continuado a la temperatura indicada anteriormente por un periodo de al menos 0,5 h, más preferiblemente al menos 3 h.

Dichas temperaturas son lo suficientemente altas como para disminuir el número de grupos hidroxilo en el primer pigmento de efecto coloreado CEP1, obteniéndose así un segundo pigmento de efecto coloreado CEP2 con un menor contenido de grupos hidroxilo en comparación con CEP1, y con una mayor estabilidad colorística. Típicamente, el color del segundo pigmento de efecto coloreado CEP2 es diferente del color del primer pigmento de efecto coloreado CEP1, es decir, CEP1 y CEP2 tienen diferentes propiedades de absorción de la luz.

Dentro de la presente invención, también es posible que el medio de recubrimiento líquido (preferiblemente acuoso) ya contenga uno o más de los líquidos orgánicos de alto punto de ebullición como se describen anteriormente y que, por lo tanto, no solamente actúe como medio de recubrimiento, sino también como medio de postratamiento líquido. En esta realización específica, el medio de recubrimiento líquido corresponde al medio de postratamiento líquido. De acuerdo con esta realización preferida, no son necesarias operaciones específicas tales como la filtración y la subsecuente transferencia de la torta de filtración húmeda al medio de postratamiento líquido.

Típicamente, el periodo de calentamiento del primer pigmento de efecto coloreado CEP1 en el medio de postratamiento líquido puede ser de al menos 0,5 h, más preferiblemente de al menos 3 h y puede, por ejemplo, estar en el rango de 0,5 h a 48 h, más preferiblemente de 3 h a 48 h. Si el medio de postratamiento líquido en el que se proporciona el primer pigmento de efecto coloreado contiene uno o más líquidos orgánicos de punto de ebullición más bajo, por ejemplo, por debajo de 90 °C o por debajo de 85 °C, y opcionalmente agua, puede preferirse eliminar los líquidos orgánicos y opcionalmente el agua mediante calentamiento y continuar posteriormente calentando durante el periodo de calentamiento especificado anteriormente.

La conversión del primer pigmento de efecto coloreado CEP1 en el segundo pigmento de efecto coloreado CEP2 tras el tratamiento térmico en el medio de postratamiento líquido también puede detectarse por mediciones ópticas.

5 Puede detectarse un desplazamiento de color en el transcurso del tratamiento térmico en el medio de postratamiento líquido que resulta, por ejemplo, de la conversión de $\text{FeO}(\text{OH})$ en Fe_2O_3 .

10 Preferiblemente, se continúa calentando el medio de postratamiento líquido hasta que se obtiene el color final deseado, o hasta que ya no se detecta ningún desplazamiento de color en el pigmento de efecto coloreado. En una realización preferiblemente, el segundo pigmento de efecto coloreado CEP2 obtenido en el paso (d) ya no muestra un desplazamiento de color en un tratamiento térmico posterior en el medio de postratamiento líquido.

15 Puede ser preferible continuar calentando el medio de postratamiento líquido en el paso (d) hasta que al menos 95 % en peso, más preferiblemente al menos 98 % en peso, o al menos 99 % en peso del óxido de hierro dopado con Al que contiene hidroxilo en CEP1 se convierta en el óxido de hierro dopado con Al correspondiente, es decir, un óxido metálico totalmente condensado, tal como Fe_2O_3 . Por otra parte, puede preferirse continuar calentando el medio de postratamiento líquido en el paso (d) hasta tal punto que los grupos hidroxilo sigan presentes en la superficie del segundo pigmento de efecto coloreado CEP2. Mediante estos grupos hidroxilo superficiales, posteriormente puede efectuarse un paso de modificación de la superficie.

20 El medio de postratamiento líquido que contiene el segundo pigmento de efecto coloreado CEP2 puede someterse a un paso de filtración para obtener el CEP2 en forma de material húmedo (por ejemplo, una torta de filtración húmeda). La torta de filtración húmeda CEP2 puede someterse opcionalmente a un paso de lavado. Entre los líquidos de lavado adecuados se incluyen, por ejemplo, líquidos orgánicos polares tales como alcoholes de C1-4 (por ejemplo, etanol, isopropanol). Típicamente, el CEP2 obtenido tras el último paso de filtración es una pasta.

25 El contenido en sólidos del pigmento húmedo de segundo efecto coloreado CEP2 obtenido tras el último paso de filtración (por ejemplo, en forma de pasta) puede variar en un amplio rango. Típicamente, el CEP2 húmedo tiene un contenido en sólidos de 10 % en peso a 80 % en peso, o de 15 % en peso a 70 % en peso.

30 El CEP2 húmedo final puede seguir conteniendo uno o más de los líquidos orgánicos de alto punto de ebullición como se describen anteriormente. La cantidad de líquido(s) orgánico(s) de alto punto de ebullición en el CEP2 húmedo final depende de si se ha llevado a cabo un paso de lavado después del paso de filtración final.

35 Por consiguiente, el componente líquido del CEP2 húmedo puede contener el líquido orgánico de alto punto de ebullición en una cantidad de 100 % en peso (es decir, sin otros líquidos presentes en el CEP2 húmedo) a 0,5 % en peso, o de 50 % a 0,5 % en peso, o de 10 % en peso a 0,5 % en peso.

40 Como se ha mencionado anteriormente, si el medio de postratamiento líquido contiene uno o más líquidos orgánicos de punto de ebullición más bajo, por ejemplo, por debajo de 90 °C o por debajo de 85 °C, y opcionalmente agua, puede ser preferible continuar calentando el medio de postratamiento líquido hasta que los líquidos orgánicos de punto de ebullición más bajo y opcionalmente el agua se eliminan al menos parcialmente del medio de postratamiento líquido.

45 Por consiguiente, es posible obtener finalmente un CEP2 húmedo con un contenido de agua muy bajo o incluso libre de agua. Esto puede mejorar posteriormente la dispersión del CEP2 húmedo en recubrimientos de base orgánica. Preferiblemente, el CEP2 húmedo obtenido del proceso de la presente invención tiene un contenido de agua menor a 10 % en peso, más preferiblemente menor a 5 % en peso, o incluso menor a 2 % en peso, basado en el peso total del CEP2 húmedo. El CEP2 humectado obtenido mediante el proceso de la presente invención puede incluso estar libre de agua. El contenido de agua se determina mediante la valoración de Karl-Fischer.

50 Opcionalmente, el proceso de la presente invención también puede comprender un paso (e) en donde el segundo pigmento de efecto coloreado CEP2 se somete a un paso de modificación de superficie, por ejemplo, con un agente modificador de superficie que tenga un grupo funcional que sea reactivo a la superficie del CEP2.

55 El experto conoce los métodos de modificación de la superficie de los pigmentos de efecto y los agentes modificadores de la superficie adecuados, tales como los silanos con grupos funcionales reactivos con la superficie (por ejemplo, alcóxidos, etc.), que pueden mejorar la compatibilidad del material pigmentario de efecto con el barniz o la laca. Los métodos y agentes de modificación de superficies se describen por ejemplo, en EP 1 682 622, EP 1 904 587 y EP 0 688 833.

60 En una realización preferiblemente, el paso de modificación de la superficie (e) se lleva a cabo en el medio de postratamiento líquido, por ejemplo, durante y/o subsecuentemente al paso de tratamiento térmico (d).

65 Debido a la presencia de uno o más de los líquidos orgánicos de alto punto de ebullición, el paso de modificación de la superficie puede llevarse a cabo a una temperatura más alta, preferiblemente al menos 100 °C, más

preferiblemente al menos 120 °C, o al menos 140 °C (por ejemplo, de 100 °C a 300 °C, o de 120 °C a 300 °C, o de 140 °C a 300 °C), lo que a su vez mejora la unión covalente de los agentes modificadores de la superficie a la superficie del pigmento.

5 Como se ha mencionado anteriormente, se prefiere que el sustrato sobre el que se aplica la capa de óxido de hierro dopado con aluminio sea de aluminio o aleación de aluminio, preferiblemente en forma de escamas o plaquetas, que comprenda al menos una capa de pasivación en su superficie.

10 En una realización preferiblemente de la presente invención, el proceso comprende un paso de pasivación que se lleva a cabo antes del paso (b), en donde

- se aplica al menos una capa de pasivación sobre el aluminio o la aleación de aluminio en un medio de pasivación líquido, obteniéndose por lo mismo un sustrato pasivado,

15 · el sustrato pasivado se suministra en un medio de pretratamiento líquido que comprende al menos un líquido orgánico de alto punto de ebullición, y

- el medio de pretratamiento líquido se calienta a una temperatura de al menos 90 °C para obtener un sustrato pasivado pretratado.

20 Con el término "pretratamiento" se indica que dicho tratamiento se lleva a cabo sobre un sustrato pigmentario que aún no ha sido recubierto con la capa de óxido de hierro dopado con Al.

25 Preferiblemente, el tratamiento térmico del sustrato pasivado se lleva a cabo a una temperatura de al menos 100 °C, más preferiblemente de al menos 120 °C, o de al menos 140 °C.

En cuanto a los líquidos orgánicos de alto punto de ebullición apropiados, se puede hacer referencia a los que se usan para el medio de postratamiento líquido en los pasos (c) y (d). Preferiblemente, el líquido orgánico de alto punto de ebullición se selecciona de alcoholes tales como alcoholes monohidroxílicos, dioles (por ejemplo, glicoles) o polioles, éteres de glicol (por ejemplo, éter monoetilico de dietilenglicol), éteres poliglicólicos, éteres monoetilicos de polietilenglicol, polipropilenglicoles, aldehídos, ésteres, ésteres carbonados como carbonato de propileno, ácidos orgánicos, amidas de ácidos orgánicos, lactamas como N-metilpirrolidona, cetonas, éteres, alcanos, alcanos sustituidos por haluros, alquenos, alquinos, compuestos aromáticos, polímeros líquidos o aceites minerales, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el líquido orgánico de alto punto de ebullición tiene un punto de ebullición de al menos 90 °C, más preferiblemente de al menos 100 °C, aún más preferiblemente de al menos 120 °C, o de al menos 140 °C. En una realización preferida, el punto de ebullición del líquido orgánico de alto punto de ebullición está dentro del rango de 90 a 400 °C, más preferiblemente de 90 a 300 °C, o de 100 a 300 °C, o de 120 a 300 °C, o de 140 a 300 °C.

40 Como se ha mencionado anteriormente, los métodos para preparar una capa pasivante sobre un sustrato de pigmento de efecto tal como las plaquetas de aluminio son generalmente conocidos por el experto.

45 Como también se ha comentado anteriormente, las capas pasivantes adecuadas son generalmente conocidas por el experto. En la presente invención, la capa pasivante es preferiblemente una capa inorgánica tal como una capa de fosfato metálico, y/o una capa de óxido inorgánico.

50 El medio de pasivación líquido contiene preferiblemente agua en una cantidad suficiente para efectuar la hidrólisis de los compuestos precursores apropiados y la subsecuente condensación de las especies precursoras hidrolizadas. Preferiblemente, además de agua, el medio de pasivación líquido contiene un líquido orgánico tal como etanol y/o isopropanol que puede actuar como disolvente del compuesto precursor a hidrolizar. Típicamente, estos líquidos orgánicos tienen un punto de ebullición menor a 85 °C o incluso menor a 80 °C.

55 En el paso de pasivación, se prepara un sustrato pasivado en el medio de pasivación líquido y posteriormente se proporciona en el medio de pretratamiento líquido. Preferiblemente, el paso de pasivación no incluye ningún paso de secado, en particular un paso de secado térmico, que resulte en un sustrato pasivado seco o sustancialmente seco, o en un sustrato pasivado pretratado seco o sustancialmente seco. Preferiblemente, tampoco hay tal paso de secado entre el paso de pasivación y el paso (b). "Sustancialmente seco" significa preferiblemente que el contenido de líquido sería menor a 5 % en peso o incluso menor a 2 % en peso.

60 El sustrato pasivado puede proporcionarse en el medio de pretratamiento líquido eliminando parcialmente el medio de pasivación líquido, obteniendo por lo mismo el sustrato pasivado como material húmedo, y suspendiendo el material de sustrato pasivado húmedo en el medio de pretratamiento líquido.

65 Preferiblemente, el medio de pretratamiento líquido contiene uno o más líquidos orgánicos de alto punto de ebullición en una cantidad de al menos 50 % en peso, más preferiblemente al menos 60 % en peso o al menos 70

% en peso, o al menos 80 % en peso.

5 La relación en peso entre el material de sustrato pasivado húmedo (por ejemplo, en forma de torta de filtración húmeda) y uno o más líquidos orgánicos de alto punto de ebullición se sitúa preferiblemente en el rango de 1/1 a 1/40, más preferiblemente de 1/2 a 1/20.

10 En una realización preferiblemente, el medio de pasivación líquido se elimina parcialmente por filtración. Así, el sustrato pasivado se obtiene en forma de torta de filtración húmeda, que subsecuentemente se suspende en el medio de pretratamiento líquido.

15 El material de sustrato pasivado húmedo (por ejemplo, en forma de torta de filtración húmeda) puede suspenderse en el medio de pretratamiento líquido por medios comúnmente conocidos por el experto. El material de sustrato húmedo puede transferirse a un recipiente que contenga el líquido de pretratamiento y posteriormente suspenderse en el mismo. Alternativamente, el medio de pretratamiento líquido puede introducirse en el material del sustrato húmedo y la suspensión del sustrato pasivado en el medio de pretratamiento líquido puede transferirse subsecuentemente a otro recipiente.

20 La eliminación parcial del medio de pasivación líquido también puede lograrse mediante tratamiento térmico, posiblemente en combinación con un paso de filtración.

Típicamente, el contenido de sólidos del material de sustrato pasivado húmedo tras la eliminación parcial del medio de pasivación líquido puede estar dentro del rango de 10 % en peso a 90 % en peso, o de 20 % en peso a 80 % en peso, o de 30 % en peso a 70 % en peso.

25 El sustrato pasivado también puede proporcionarse en el medio de pretratamiento líquido por el intercambio continuo del medio de pasivación líquido con el medio de pretratamiento líquido.

30 El sustrato pasivado también puede proporcionarse en el medio de pretratamiento líquido al usar un medio de pasivación líquido que ya contenga uno o más líquidos orgánicos de alto punto de ebullición, por ejemplo, en una cantidad de 50 % en peso o más, y/o al añadir uno o más líquidos orgánicos de alto punto de ebullición al medio de pasivación líquido durante o después de la formación del sustrato pasivado, y al aumentar subsecuentemente, preferiblemente al maximizar, la cantidad relativa del líquido o líquidos orgánicos de alto punto de ebullición mediante tratamiento térmico, preferiblemente a una temperatura de al menos 90 °C, más preferiblemente al menos 100 °C, aún más preferiblemente al menos 120 °C, o al menos 140 °C. Debido a este tratamiento térmico, se eliminan, al menos parcialmente, los líquidos orgánicos de punto de ebullición más bajo (si se comparan con los puntos de ebullición de uno o más líquidos de alto punto de ebullición) y, opcionalmente, el agua.

40 Como se ha indicado anteriormente, el medio de pretratamiento líquido se calienta a una temperatura de al menos 90 °C, más preferiblemente de al menos 100 °C, aún más preferiblemente de al menos 120 °C, o de al menos 140 °C.

45 A estas temperaturas, es posible eliminar los líquidos orgánicos de punto de ebullición más bajo que aún pudieran estar presentes, así como el agua (si se usa una temperatura de calentamiento de al menos 100 °C), por lo que aumenta continuamente el contenido de los líquidos orgánicos de alto punto de ebullición.

Asimismo, estas temperaturas son lo suficientemente elevadas como para iniciar otras reacciones de condensación entre grupos hidroxilo vecinos.

50 Dentro de la presente invención, también es posible que el medio de pasivación líquido ya contenga uno o más de los líquidos orgánicos de alto punto de ebullición como se describen anteriormente y que, por lo tanto, no solamente actúe como medio de pasivación, sino también como medio de pretratamiento líquido. En esta realización específica, el medio de pasivación líquido corresponde al medio de pretratamiento líquido. De acuerdo con esta realización preferida, no son necesarias operaciones específicas tales como la filtración y la subsecuente transferencia de la torta de filtración húmeda al medio de pretratamiento líquido.

55 El sustrato pasivado pretratado puede transferirse del medio de pretratamiento líquido del paso de pasivación al medio de recubrimiento líquido del paso (b) por medios comúnmente conocidos.

60 El sustrato pasivado pretratado puede proporcionarse en el medio de recubrimiento líquido al eliminar parcialmente el medio de pretratamiento líquido, obteniendo así el sustrato pasivado pretratado como material húmedo, y suspendiendo el material de sustrato pasivado pretratado húmedo en el medio de recubrimiento líquido.

65 En una realización preferiblemente, el medio de pretratamiento líquido se elimina parcialmente por filtración. Así, el sustrato pasivado pretratado se obtiene en forma de torta de filtración húmeda, que se suspende subsecuentemente en el medio de recubrimiento líquido.

El material de sustrato pasivado pretratado húmedo (por ejemplo, en forma de torta de filtración húmeda) puede suspenderse en el medio de recubrimiento líquido por medios comúnmente conocidos por el experto. El material de sustrato húmedo puede transferirse a un recipiente que contenga el medio de recubrimiento líquido y posteriormente suspenderse en el mismo. Alternativamente, el medio de recubrimiento líquido puede introducirse en el material del sustrato húmedo y la suspensión del sustrato pasivado pretratado en el medio de recubrimiento líquido puede transferirse subsecuentemente a otro recipiente.

La eliminación parcial del medio de pretratamiento líquido también puede realizarse por tratamiento térmico, posiblemente en combinación con un paso de filtración.

Típicamente, el contenido de sólidos del material de sustrato pasivado pretratado húmedo después de la eliminación parcial del medio de pretratamiento líquido puede estar dentro del rango de 10 % en peso a 90 % en peso, o de 20 % en peso a 80 % en peso, o de 30 % en peso a 70 % en peso.

El sustrato pasivado pretratado también puede proporcionarse en el medio de recubrimiento acuoso por el intercambio continuo del medio de pretratamiento líquido con el medio de recubrimiento acuoso.

La presente invención se describirá ahora con más detalle por los siguientes Ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1: Medio de recubrimiento líquido al que no se añade ningún compuesto de Al

Siguiendo el método de pasivación como se describe en el Ejemplo 1 (paso a)) de EP 0 708 154, se aplicó una capa de pasivación de SiO_2 sobre un sustrato de aluminio.

En 800 mL de agua e suspendieron 100 g de aluminio pasivado (en forma de pasta) con una relación en peso de Al a SiO_2 de aproximadamente 66:33. La suspensión se calentó hasta 77 °C. Posteriormente, se ajustó el pH con HNO_3 a aproximadamente 3, y se inició la dosificación de una solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (50 p/p) a 60 mL/h. Simultáneamente, se añadió NaOH para mantener el pH en alrededor de 3. La dosificación se interrumpió cuando se alcanzó el color deseado. El producto resultante se enfrió, se filtró y se lavó con agua. Subsecuentemente, el producto se trató en aire a 300 °C por 20 minutos.

Se preparó una película de pintura que contenía el pigmento de efecto del Ejemplo 1 (es decir, sin la presencia del compuesto Al en el medio de recubrimiento líquido) y se colocó un imán paralelo a la superficie de la película de pintura mientras se solidificaba la película de pintura.

La Figura 1d muestra la superficie de la película de pintura solidificada. Como el pigmento de efecto preparado en el Ejemplo 1 era magnético, la superficie de la película de pintura muestra un patrón de deformación.

Ejemplo 2: Medio de recubrimiento líquido al que se añade un compuesto de Al (1 % en peso de AlOOH basado en Al/ SiO_2)

Siguiendo el método de pasivación como se describe en el Ejemplo 1 (paso a)) de EP 0 708 154, se aplicó una capa de pasivación de SiO_2 sobre un sustrato de aluminio.

En 800 mL de agua e suspendieron 100 g de aluminio pasivado (en forma de pasta) con una relación en peso de Al a SiO_2 de aproximadamente 66:33. La suspensión se calentó a 77 °C. Posteriormente, se ajustó el pH con HNO_3 a aproximadamente 3, seguido de la adición de 4,95 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Subsecuentemente, se inició la dosificación de una solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (50 p/p) a 60 mL/h. Simultáneamente, se añadió NaOH para mantener el pH en alrededor de 3. La dosificación se interrumpió cuando se alcanzó el color deseado. El producto resultante se enfrió, se filtró y se lavó con agua. Subsecuentemente, el producto se trató en aire a 300 °C por 20 minutos.

Se preparó una película de pintura que contenía el pigmento de efecto del Ejemplo 2 (es decir, el compuesto Al presente en el medio de recubrimiento líquido) y se colocó un imán paralelo a la superficie de la película de pintura mientras se solidificaba la película de pintura.

La Figura 1a muestra la superficie de la película de pintura solidificada. Como el pigmento de efecto preparado en el Ejemplo 2 no era magnético, la superficie de la película de pintura permanece lisa. No hay ningún patrón de deformación.

El análisis elemental (TEM/EDXS) del pigmento de efecto preparado en el Ejemplo 2 confirmó que la capa de óxido de hierro estaba dopada con Al en una cantidad menor a 10 % en peso. La concentración de Al en la parte cercana al sustrato (relación en peso Fe/Al = 97/3, es decir, 3 % en peso de Al basado en la cantidad de (Fe+Al)) era mayor que en la parte alejada del sustrato (relación en peso Fe/Al = 98/2, es decir, 2 % en peso de Al basado en la cantidad de (Fe+Al)).

Ejemplo 3: Medio de recubrimiento líquido al que se añade un compuesto de Al (0,5 % en peso de AIOOH basado en Al/SiO₂)

5 Siguiendo el método de pasivación como se describe en el Ejemplo 1 (paso a)) de EP 0 708 154, se aplicó una capa de pasivación de SiO₂ sobre un sustrato de aluminio.

10 En 800 mL de agua e suspendieron 100 g de aluminio pasivado (en forma de pasta) con una relación en peso de Al a SiO₂ de aproximadamente 66:33. La suspensión se calentó a 77 °C. Posteriormente, se ajustó el pH con HNO₃ a aproximadamente 3, seguido de la adición de 2,48 g de Al₂(SO₄)₃*12 H₂O. Subsecuentemente, se inició la dosificación de una solución de Fe(NO₃)₃ (50 p/p) a 60 mL/h. Simultáneamente, se añadió NaOH para mantener el pH en alrededor de 3. La dosificación se interrumpió cuando se alcanzó el color deseado. El producto resultante se enfrió, se filtró y se lavó con agua. Subsecuentemente, el producto se trató en aire a 300 °C por 20 minutos.

15 La Figura 1b muestra la superficie de la película de pintura solidificada. Como el pigmento de efecto preparado en el Ejemplo 2 no era magnético, la superficie de la película de pintura permanece lisa. No hay ningún patrón de deformación.

20 La Figura 2 muestra una imagen TEM que incluye un análisis elemental (EDXS) de diferentes áreas de la capa de óxido de hierro dopada con Al. El análisis elemental confirmó que la capa de óxido de hierro estaba dopada con Al en una cantidad menor a 10 % en mol. La concentración de Al en la parte cercana al sustrato (relación en peso Fe/Al = 96/4, es decir, 4 % en peso de Al basado en la cantidad de (Fe+Al)) era mayor que en la parte alejada del sustrato (relación en peso Fe/Al = 98/2, es decir, 2 % en peso de Al basado en la cantidad de (Fe+Al)).

Ejemplo 4: Medio de recubrimiento líquido al que se añade un compuesto de Al (0,25 % en peso de AIOOH basado en Al/SiO₂)

25 Siguiendo el método de pasivación como se describe en el Ejemplo 1 (paso a)) de EP 0 708 154, se aplicó una capa de pasivación de SiO₂ sobre un sustrato de aluminio.

30 En 800 mL de agua e suspendieron 100 g de aluminio pasivado (en forma de pasta) con una relación en peso de Al a SiO₂ de aproximadamente 66:33. La suspensión se calentó a 77 °C. Posteriormente, se ajustó el pH con HNO₃ a aproximadamente 3, seguido de la adición de 1,24 g de Al₂(SO₄)₃*12 H₂O. Subsecuentemente, se inició la dosificación de una solución de Fe(NO₃)₃ (50 p/p) a 60 mL/h. Simultáneamente, se añadió NaOH para mantener el pH en alrededor de 3. La dosificación se interrumpió cuando se alcanzó el color deseado. El producto resultante se enfrió, se filtró y se lavó con agua. Subsecuentemente, el producto se trató en aire a 300 °C por 20 minutos.

35 La Figura 1c muestra la superficie de la película de pintura solidificada. Como el pigmento de efecto preparado en el Ejemplo 2 no era magnético, la superficie de la película de pintura permanece lisa. No hay ningún patrón de deformación.

40 La Figura 3 muestra una imagen TEM que incluye un análisis elemental (EDXS) de diferentes áreas de la capa de óxido de hierro dopada con Al. El análisis elemental confirmó que la capa de óxido de hierro estaba dopada con Al en una cantidad menor a 10 % en mol. La concentración de Al en la parte cercana al sustrato (relación en peso Fe/Al = 98:2, es decir, 2 % en peso de Al basado en la cantidad de (Fe+Al)) fue mayor que en la parte alejada del sustrato (relación en peso Fe/Al = 99:1, es decir, 1 % en peso de Al basado en (Fe+Al)).

Ejemplo 5: Medio de recubrimiento líquido que contiene un compuesto de Al (0,25 % en peso de AIOOH basado en Al/SiO₂) seguido de tratamiento térmico en disolvente orgánico de alto punto de ebullición

50 Siguiendo el método de pasivación como se describe en el Ejemplo 1 (paso a)) de EP 0 708 154, se aplicó una capa de pasivación de SiO₂ sobre un sustrato de aluminio.

55 En 800 mL de agua e suspendieron 100 g de aluminio pasivado (en forma de pasta) con una relación en peso de Al a SiO₂ de aproximadamente 66:33. La suspensión se calentó a 77 °C. Posteriormente, se ajustó el pH con HNO₃ a aproximadamente 3, seguido de la adición de 1,24 g de Al₂(SO₄)₃*12 H₂O. Subsecuentemente, se inició la dosificación de una solución de Fe(NO₃)₃ (50 p/p) a 60 mL/h. Simultáneamente, se añadió NaOH para mantener el pH en alrededor de 3. La dosificación se interrumpió cuando se alcanzó el color deseado. El producto resultante se enfrió, se filtró y se lavó con agua y subsecuentemente con isopropanol. Se suspendieron 100 g de la torta de filtración húmeda en 900 mL de una mezcla isoparafínica (punto de ebullición: 270 °C) como disolvente de alto punto de ebullición. La temperatura se aumentó a aproximadamente 235 °C y se mantuvo allí hasta que se alcanzó el color deseado.

60 La suspensión se enfrió a temperatura ambiente.

65 El producto final presentaba altos viajes de color brillantes sin ningún magnetismo. Además, se incrementaron las

propiedades de resistencia a la humedad.

Ejemplo 6: Medio de recubrimiento líquido que contiene un compuesto de Al (0,25 % en peso de AlOOH basado en Al/SiO₂) seguido de tratamiento térmico en disolvente orgánico de alto punto de ebullición

5 Siguiendo el método de pasivación como se describe en el Ejemplo 1 (paso a)) de EP 0 708 154, se aplicó una capa de pasivación de SiO₂ sobre un sustrato de aluminio.

10 En 800 mL de agua se suspendieron 100 g de aluminio pasivado (en forma de pasta) con una relación en peso de Al a SiO₂ de aproximadamente 66:33. La suspensión se calentó a 77 °C. Posteriormente, se ajustó el pH con HNO₃ a aproximadamente 3, seguido de la adición de 1,24 g de Al₂(SO₄)₃*12 H₂O. Subsecuentemente, se inició la dosificación de una solución de Fe(NO₃)₃ (50 p/p) a 60 mL/h. Simultáneamente, se añadió NaOH para mantener el pH en alrededor de 3. La dosificación se interrumpió cuando se alcanzó el color deseado. El producto resultante se enfrió, se filtró y se lavó con agua y subsecuentemente con isopropanol. Se suspendieron 100 g de la torta de filtración húmeda en 900 mL de metilpolietilenglicol (peso molecular de aproximadamente 350 g/mol) como disolvente de alto punto de ebullición. La temperatura se aumentó a aproximadamente 240 °C y se mantuvo allí hasta que se alcanzó el color deseado.

20 La suspensión se enfrió a temperatura ambiente.

El producto final presentaba altos viajes de color brillantes sin ningún magnetismo. Además, se incrementaron las propiedades de resistencia a la humedad.

Ejemplo 7: Medio de recubrimiento líquido que contiene un compuesto de Al (0,25 % en peso de AlOOH basado en Al/SiO₂) seguido de tratamiento térmico en disolvente orgánico de alto punto de ebullición

25 Siguiendo el método de pasivación como se describe en el Ejemplo 1 (paso a)) de EP 0 708 154, se aplicó una capa de pasivación de SiO₂ sobre un sustrato de aluminio.

30 En 800 mL de agua se suspendieron 100 g de aluminio pasivado (en forma de pasta) con una relación en peso de Al a SiO₂ de aproximadamente 66:33. La suspensión se calentó a 77 °C. Posteriormente, se ajustó el pH con HNO₃ a aproximadamente 3, seguido de la adición de 1,24 g de Al₂(SO₄)₃*12 H₂O. Subsecuentemente, se inició la dosificación de una solución de Fe(NO₃)₃ (50 p/p) a 60 mL/h. Simultáneamente, se añadió NaOH para mantener el pH en alrededor de 3. La dosificación se interrumpió cuando se alcanzó el color deseado. El producto resultante se enfrió, se filtró y se lavó con agua y subsecuentemente con isopropanol. Se suspendieron 100 g de la torta de filtración húmeda en alcohol mineral como disolvente de alto punto de ebullición. La temperatura se aumentó a aproximadamente 235 °C y se mantuvo allí hasta que se alcanzó el color deseado.

40 La suspensión se enfrió a temperatura ambiente.

El producto final presentaba altos viajes de color brillantes sin ningún magnetismo. Además, se incrementaron las propiedades de resistencia a la humedad.

Ejemplo 8: Medio de recubrimiento líquido que contiene un compuesto de Al (0,25 % en peso de AlOOH basado en Al/SiO₂) seguido de un tratamiento térmico en disolvente orgánico

45 Siguiendo el método de pasivación como se describe en el Ejemplo 1 (paso a)) de EP 0 708 154, se aplicó una capa de pasivación de SiO₂ sobre un sustrato de aluminio.

50 En 800 mL de agua se suspendieron 100 g de aluminio pasivado (en forma de pasta) con una relación en peso de Al a SiO₂ de aproximadamente 66:33. La suspensión se calentó a 77 °C. Posteriormente, se ajustó el pH con HNO₃ a aproximadamente 3, seguido de la adición de 1,24 g de Al₂(SO₄)₃*12 H₂O. Subsecuentemente, se inició la dosificación de una solución de Fe(NO₃)₃ (50 p/p) a 60 mL/h. Simultáneamente, se añadió NaOH para mantener el pH en alrededor de 3. La dosificación se interrumpió cuando se alcanzó el color deseado. El producto resultante se enfrió, se filtró y se lavó con agua y subsecuentemente con isopropanol. Se suspendieron 100 g de la torta de filtración húmeda en un líquido aromático (punto de ebullición: 242 °C) como disolvente de alto punto de ebullición. La temperatura se aumentó a aproximadamente 230 °C y se mantuvo allí hasta que se alcanzó el color deseado.

55 La suspensión se enfrió a temperatura ambiente.

60 El producto final presentaba altos viajes de color brillantes sin ningún magnetismo. Además, se incrementaron las propiedades de resistencia a la humedad.

REIVINDICACIONES

1. Un pigmento de efecto coloreado, que comprende
- 5 - un sustrato de aluminio o de una aleación de aluminio opcionalmente recubierto con una o varias capas de pasivación, y
- una capa de óxido de hierro dopada con aluminio.
- 10 2. El pigmento de efecto coloreado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el aluminio o la aleación de aluminio del sustrato está recubierto con una o más capas de pasivación seleccionadas de una capa de fosfato metálico, una capa de óxido inorgánico, o cualquier combinación o mezcla de las mismas.
- 15 3. El pigmento de efecto coloreado de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la capa de óxido de hierro dopada con aluminio contiene hasta 10 % en peso de Al, basado en la cantidad total de átomos de Fe y Al en la capa de óxido de hierro dopada con aluminio.
- 20 4. El pigmento de efecto coloreado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la concentración de Al en la parte cercana al sustrato de la capa de óxido de hierro dopada con Al es mayor que la concentración de Al en la parte alejada del sustrato de la capa de óxido de hierro dopada con Al.
- 25 5. El pigmento de efecto coloreado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una o más capas de recubrimiento adicionales sobre la capa de óxido de hierro dopado con aluminio, en donde la una o más capas de recubrimiento adicionales se seleccionan preferiblemente entre una capa de óxido inorgánico, una capa de organosilano, una capa de polímero, o cualquier combinación o mezcla de las mismas.
- 30 6. Una composición, que comprende el pigmento de efecto coloreado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 35 7. Un proceso para preparar el pigmento de efecto coloreado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende
- (a) proporcionar un sustrato de aluminio o de una aleación de aluminio, opcionalmente recubierto con una o varias capas de pasivación,
- (b) recubrir el sustrato en un medio de recubrimiento líquido con una capa de óxido de hierro dopado con aluminio, en donde el medio de recubrimiento líquido comprende un compuesto precursor de óxido de hierro y un compuesto de aluminio.
- 40 8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el compuesto de aluminio se selecciona de una sal de aluminio, un compuesto de aluminio hidrolizable, un compuesto complejo de aluminio, o combinaciones o mezclas de los mismos; y/o el compuesto precursor de óxido de hierro se selecciona de una sal de hierro, un compuesto de hierro hidrolizable, un compuesto complejo de hierro, o cualquier combinación o mezcla de los mismos.
- 45 9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en donde el compuesto de aluminio se disuelve al menos parcialmente en el medio de recubrimiento líquido, seguido del ajuste del pH y/o la temperatura del medio de recubrimiento líquido a las condiciones de formación de óxido de hierro y posteriormente la adición del compuesto precursor de óxido de hierro; o el pH y/o la temperatura del medio de recubrimiento líquido se ajustan a las condiciones de formación de óxido de hierro, seguido de la adición del compuesto de aluminio y el compuesto precursor de óxido de hierro, ya sea simultáneamente o primero el compuesto de aluminio y posteriormente el compuesto precursor de óxido de hierro.
- 50 10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en donde la capa de óxido de hierro dopado con Al se aplica sobre el sustrato a un pH de 5 o menor.
- 55 11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en donde la capa de óxido de hierro dopado con aluminio aplicada sobre el sustrato en el paso (b) es una capa de óxido de hierro dopado con aluminio que contiene hidroxilo de un primer pigmento de efecto coloreado CEP1; y en donde el proceso comprende además
- 60 (c) proporcionar el primer pigmento de efecto coloreado CEP1 en un medio de postratamiento líquido que comprende uno o más líquidos orgánicos de alto punto de ebullición, y
- (d) calentar el medio de postratamiento líquido a una temperatura de al menos 90 °C para convertir el primer pigmento de efecto coloreado CEP1 en un segundo pigmento de efecto coloreado CEP2;
- 65 el primer pigmento de efecto coloreado CEP1 se proporciona preferiblemente en el medio de postratamiento líquido

al retirar parcialmente el medio de recubrimiento líquido, obteniendo así el primer pigmento de efecto coloreado CEP1 como material húmedo, y al suspender el CEP1 húmedo en el medio de postratamiento líquido.

5 12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el primer pigmento de efecto coloreado CEP1 se proporciona en el medio de postratamiento líquido usando en el paso (b) un medio de recubrimiento líquido que ya contiene uno o más líquidos orgánicos de alto punto de ebullición, o al añadir uno o más líquidos orgánicos de alto punto de ebullición a la composición de recubrimiento líquido durante o después de la formación del primer pigmento de efecto coloreado CEP1, y al aumentar subsecuentemente, preferiblemente al maximizar, la cantidad
10 relativa del líquido o líquidos orgánicos de alto punto de ebullición por tratamiento térmico.

13. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 12, en donde el líquido orgánico de alto punto de ebullición tiene un punto de ebullición de al menos 90 °C, y se selecciona preferiblemente de un alcohol, un éter de glicol, un éter de poliglicol, un aldehído, un éster, un éster carbonado, un ácido orgánico, una amida de ácido orgánico, una lactama, una cetona, un éter, un alcano, un alcano sustituido por haluro, un alqueno, un alquino, un compuesto aromático, un polímero líquido o un aceite mineral, o mezclas de los mismos.
15

14. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, en donde el aluminio o la aleación de aluminio del sustrato no se somete a un tratamiento de oxidación químico-húmedo.

DIBUJOS

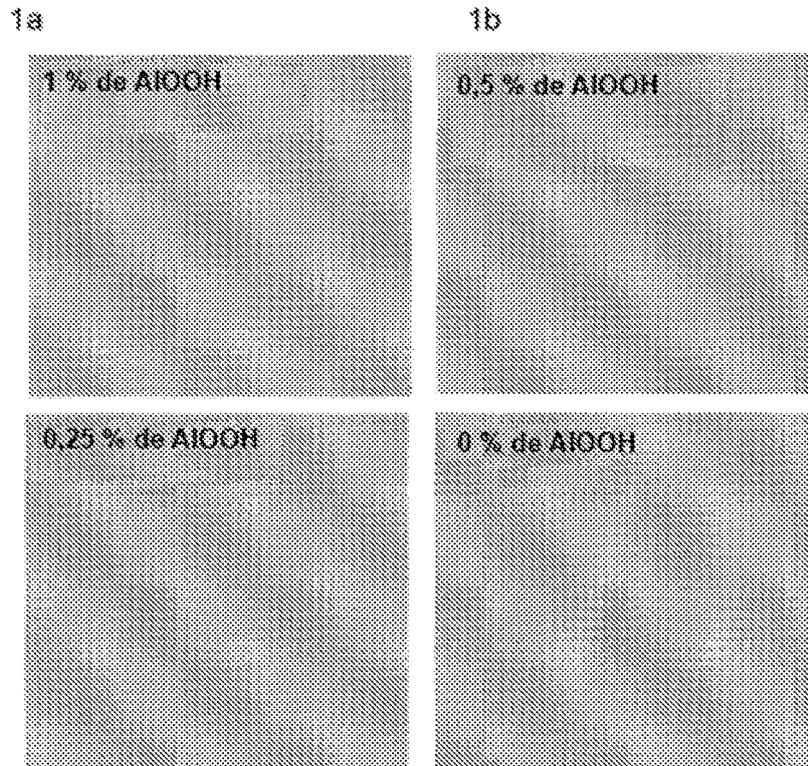


Figura 1

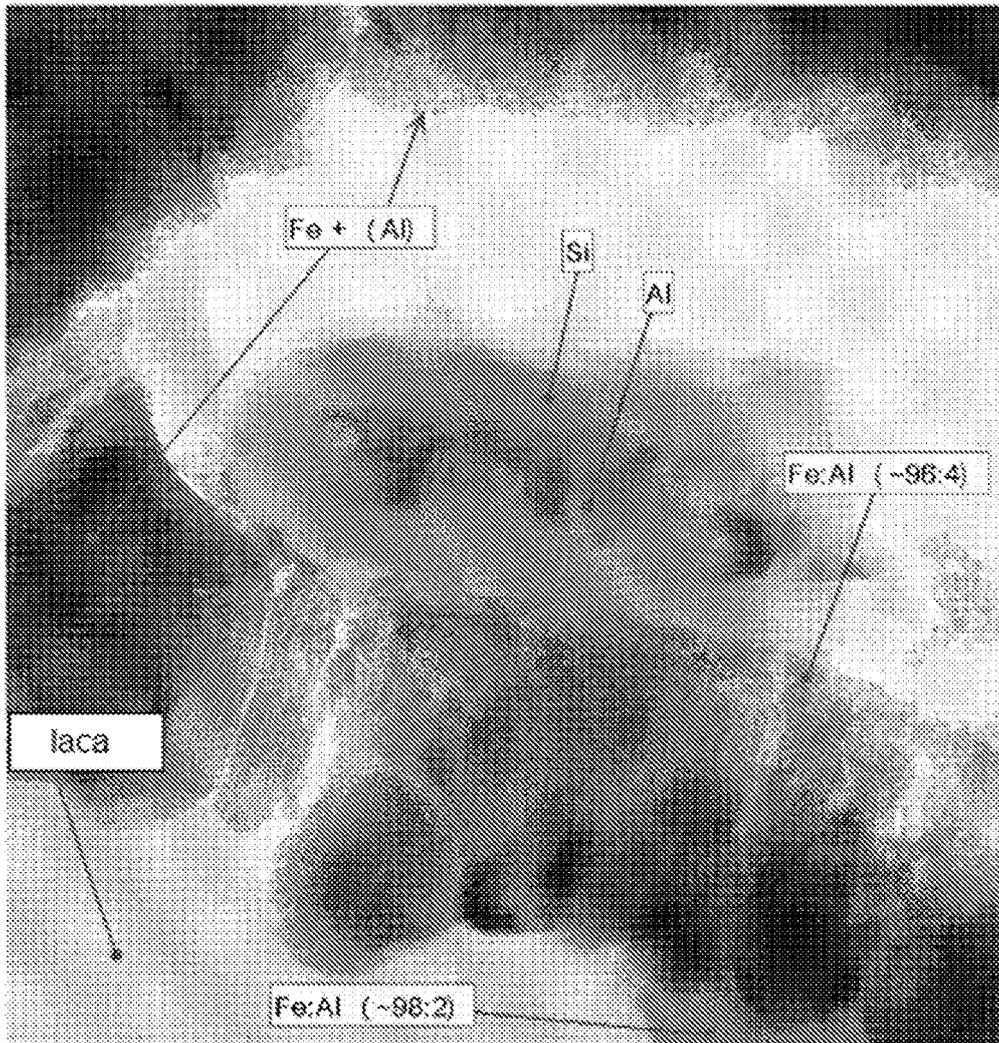


Figura 2

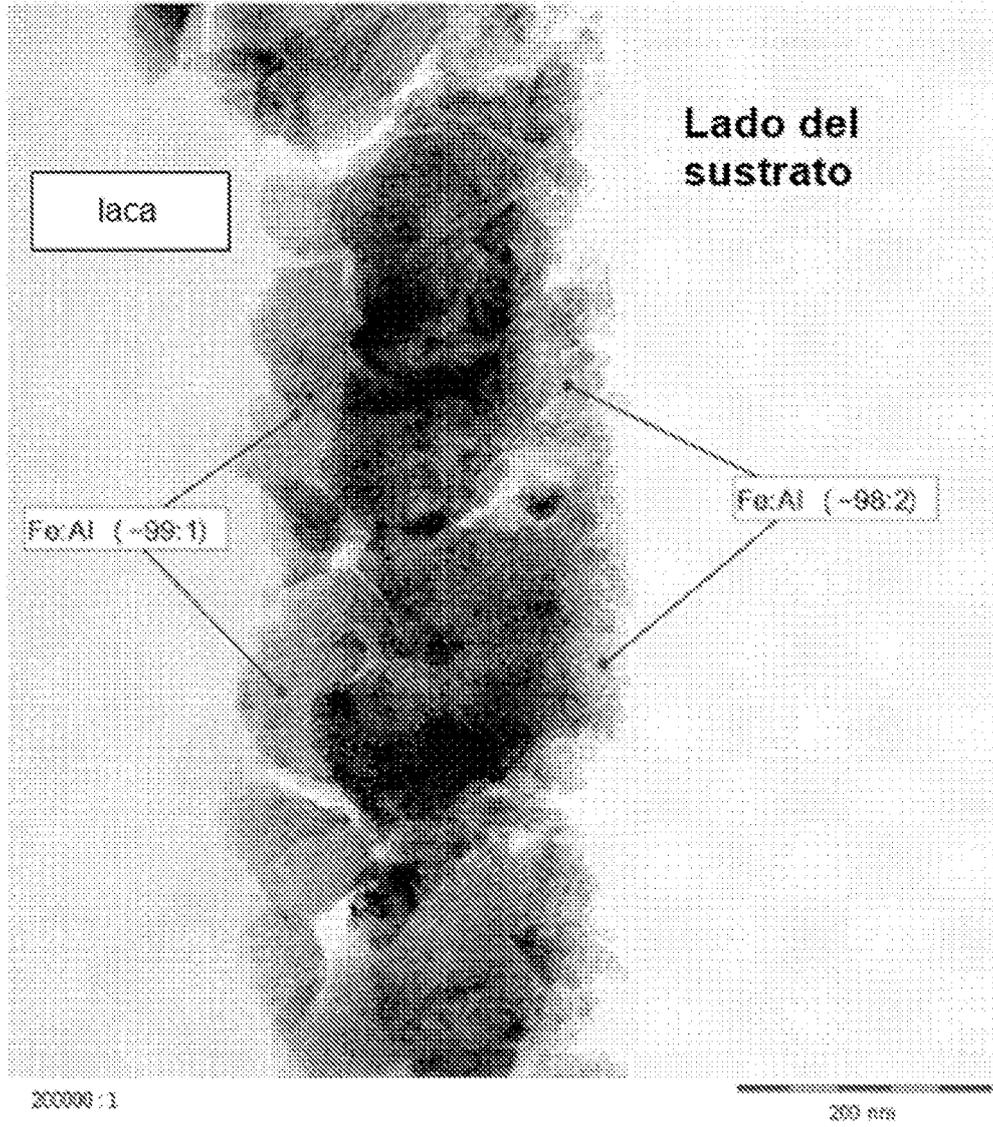


Figura 3