

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 333**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/36** (2006.01)

**C09D 5/03** (2006.01)

**C09D 11/02** (2014.01)

**C09C 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2006 PCT/US2006/004890**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.08.2006 WO06088761**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2006 E 06734845 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **29.06.2022 EP 1940971**

54 Título: **Pigmento de efecto multicapa**

30 Prioridad:

**12.02.2005 US 56560**

**10.02.2006 US 351417**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:  
**03.11.2022**

73 Titular/es:

**BASF CORPORATION (100.0%)**

**100 Park Avenue**

**Florham Park, NJ 07932, US**

72 Inventor/es:

**FULLER, DANIEL J. y**

**ZIMMERMANN, CURTIS J.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 394 333 T5

## DESCRIPCIÓN

Pigmento de efecto multicapa

Antecedentes de la invención

5 Los pigmentos de efecto, también conocidos como pigmentos perlados o nacarados, se basan en el uso de un sustrato laminar como mica o escamas de vidrio que ha sido recubierta con una capa de óxido metálico. Estos pigmentos muestran un brillo perlado como resultado de la reflexión y la refracción de la luz y, según el espesor de la capa de óxido metálico, también pueden presentar efectos de color por interferencia.

10 Los pigmentos de efecto de mica recubierta con dióxido de titanio y de mica recubierta con óxido de hierro son los pigmentos de efecto que se encuentran más a menudo en el mercado. Los pigmentos en los que el óxido metálico se ha sobre-recubierto con otro material también son bien conocidos en la técnica.

15 Los pigmentos de efecto disponibles comercialmente que contienen solo un recubrimiento sencillo de un material de alto índice de refracción proporcionan solo dos interfaces reflectantes entre los materiales. Estas dos interfaces de materiales (y reflejos) son, por lo tanto, los únicos responsables de la reflectividad lograda desde la superficie de las plaquetas. Así, un porcentaje sustancial de la luz incidente se transmite a través de la plaqueta y, si bien esto es necesario para crear el aspecto nacarado del pigmento, también disminuye otras propiedades deseables de los pigmentos de efecto, como el brillo, la cromaticidad y el poder cubriente. Para contrarrestar esta consecuencia, la técnica ha mezclado los pigmentos de efecto con otros pigmentos o ha añadido capas adicionales de materiales transparentes y/o de absorción selectiva sobre el pigmento de efecto.

20 Los ejemplos de la técnica anterior que describen pigmentos de efecto multirecubiertos incluyen los documentos JP 7-246366, WO 98/53011, WO 98/53012 y Patente de EE.UU. N° 4.434.010. Todas estas técnicas anteriores requieren que cada capa recubierta posea un espesor óptico igual a un número entero múltiplo de un cuarto de la longitud de onda a la que se espera la interferencia. Tal construcción de las denominadas pilas de cuarto de onda es una condición ampliamente aceptada e implementada en las industrias de película delgada. Debido a esta limitación, es esencial una combinación única de espesores de capa para crear cada uno de los colores de interferencia del espectro visible. El sustrato base es la única dimensión común a todas las composiciones que muestran diferentes colores de interferencia.

25 El documento WO03/006558A describe pigmentos a base de escamas de vidrio con un recubrimiento de primera capa que tiene un índice de refracción  $> 1,8$ , un recubrimiento de segunda capa que tiene un índice de refracción  $\leq 1,8$  y un recubrimiento de tercera capa que tiene un índice de refracción  $> 1,8$ .

30 El documento EP1281732A describe un pigmento de interferencia multicapa que comprende un sustrato de plaquetas de sílice recubierto alternativamente con dos o más capas de materiales transparentes que tienen un índice de refracción superior a 1,8 y una o más capas con un índice de refracción de hasta 1,8, donde el espesor óptico del sustrato es igual a la de las capas individuales.

35 Pfaff G. y Reynders P. "Angle-Dependent Optical Effects Deriving from Submicron Structures of Films and Pigments" CHEMICAL REVIEWS, vol. 99, no. 7, 1999, páginas 1963-1981, describe el uso de simulaciones informáticas relacionadas con pigmentos y sus limitaciones.

Ahora se ha descubierto que la adherencia al enfoque de lámina de cuarto de onda es innecesaria y se pueden lograr productos adecuados, incluso con ganancias sustanciales en brillo, cromaticidad y poder cubriente, sin observar ese requisito. Además, se pueden realizar muchas otras ventajas.

40 El documento US2004/0139889A describe un pigmento de efecto multicapa que incluye un sustrato transparente, una capa de material de alto índice de refracción en el sustrato y capas alternas de materiales de bajo índice de refracción y alto índice de refracción en la primera capa, siendo el número total de capas un número impar de al menos tres. El pigmento multicapa resultante no es una lámina de un cuarto de onda.

45 Por consiguiente, el objeto de esta invención es proporcionar un nuevo pigmento de efecto multicapa, que tenga un brillo, una cromaticidad y/o un poder cubriente mejorados en relación con otros pigmentos de efecto.

Resumen de la invención

50 Esta invención se refiere a un pigmento de efecto multicapa amarillo como se define en la reivindicación 1. Esta invención se refiere además a un pigmento de efecto multicapa naranja como se define en la reivindicación 2. Esta invención se refiere además a un pigmento de efecto multicapa rojo como se define en las reivindicaciones 3 y 6. Esta invención se refiere además a un pigmento de efecto multicapa violeta como se define en la reivindicación 4. Esta invención se refiere además a un pigmento de efecto multicapa azul como se define en la reivindicación 5.

## Descripción de la invención

De acuerdo con la presente invención, un pigmento de efecto multicapa consiste en un sustrato transparente que tiene una capa de dióxido de titanio sobre él; una capa de dióxido de silicio sobre dicha capa de dióxido de titanio; y una capa de dióxido de titanio más externa colocada sobre dicha capa de dióxido de silicio, en la que al menos una de las capas tiene un espesor óptico que es diferente de todas las demás capas, lo que hace que el pigmento no sea una lámina de cuarto de onda como se define en las reivindicaciones. .

El sustrato transparente es un sustrato de plaquetas de mica natural o sintética de 1 micra de espesor, un sustrato de plaquetas de caolín de 1 micra de espesor o un sustrato de escamas de vidrio de 1 micra de espesor. No es necesario que el sustrato sea totalmente transparente pero debería, preferiblemente, tener al menos aproximadamente un 75% de transmisión. El tamaño del sustrato en forma de plaqueta no es crítico per se y puede adaptarse al uso particular. Generalmente, las partículas tienen las dimensiones principales más grandes con un promedio de alrededor de 5-250 micras, preferiblemente de 5-100 micras, y una relación de aspecto superior a alrededor de 5. Su área de superficie libre específica (BET) es, en general, de aproximadamente 0,2 a 25 m<sup>2</sup>/gramo.

Las capas que encapsulan el sustrato alternan entre materiales de alto índice de refracción y materiales de bajo índice de refracción. Los materiales de alto índice de refracción incluyen aquellos con un índice de refracción de aproximadamente 2,00 a aproximadamente 3,10. Los materiales de bajo índice de refracción incluyen aquellos con un índice de refracción de aproximadamente 1,30 a aproximadamente 1,80. Los materiales de alto índice de refracción pueden ser dióxido de titanio anatasa o dióxido de titanio rutilo.

El CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63<sup>a</sup> edición informa los índices de refracción para estos materiales de alto índice de refracción de la siguiente manera.

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

El material de bajo índice de refracción es el dióxido de silicio.

El CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63<sup>a</sup> edición informa los índices de refracción para estos materiales de bajo índice de refracción de la siguiente manera.

Material	Índice de refracción
SiO <sub>2</sub> - amorfo	1,46
MgF <sub>2</sub>	1,39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,76
Polímeros	1,4 – 1,6 es típico

La expresión "un sustrato transparente que tiene una capa de dióxido de titanio sobre él" como se usa aquí significa que el dióxido de titanio está en contacto directo con el sustrato transparente.

Las capas individuales se pueden aplicar al sustrato y entre sí usando técnicas bien conocidas en la técnica. Puede utilizarse cualquier técnica de este tipo. Una de las ventajas de la invención es que se pueden utilizar técnicas sol-gel para aplicar los recubrimientos. Dichas técnicas son bien conocidas y ampliamente practicadas para la deposición de películas delgadas, y son seguras, económicas y adecuadas para una amplia variedad de formas y tamaños de partículas. Las técnicas de deposición de vapor químico que se han utilizado en alguna técnica anterior tienen una letanía de aspectos negativos que incluyen riesgos de seguridad, reactivos costosos e infraestructura y limitaciones del tamaño de las partículas del sustrato. En la técnica anterior también se han utilizado técnicas monolíticas de recubrimiento multicapa basadas en tela y tienen las desventajas de que se forman partículas de pigmento después de aplicar los recubrimientos y, por lo tanto, tienen discontinuidades en las capas en los puntos de fractura. Las partículas también deben clasificarse según el tamaño después de fracturar el monolito, mientras que en la presente invención el tamaño de las partículas puede estar predeterminado antes del recubrimiento y puede ser constante.

Otra ventaja de la presente invención es que el sustrato y todas las capas tienen un grado apreciable de transparencia y, por lo tanto, los pigmentos resultantes pueden mostrar una reflectividad dependiente del ángulo única que varía desde una reflexión casi total hasta una transmisión sustancial cuando se cambia el ángulo de visión. Muchos pigmentos multicapa en la técnica anterior utilizan escamas de metal como sustratos y dichas capas de metal no son capaces de transmitir la luz y, por lo tanto, el pigmento resultante es totalmente opaco.

Debido a que el pigmento no es una lámina de un cuarto de onda, la primera capa que está adyacente al sustrato puede tener un grosor fijo y, al variar el grosor de las otras capas, es posible preparar todos los colores de interferencia deseados.

Como se describe a continuación, los espesores de cada una de las capas individuales aplicadas al sustrato se describen como valores de espesor óptico. El espesor óptico es el producto del espesor físico o geométrico real ( $t$ ) de la capa y el índice de refracción ( $n$ ) del material de la capa. Si bien es posible medir el espesor físico de la capa depositada sobre el sustrato, el índice de refracción del material aplicado variará de los valores publicados según la densidad y la uniformidad de la capa depositada. Típicamente, los valores tabulados del índice de refracción son bien conocidos, pero tales valores se determinan a partir de una estructura uniforme y muy empaquetada y casi siempre son más altos que los valores del índice de refracción de las capas reales depositadas mediante las técnicas de esta invención. En consecuencia, puede ser difícil obtener el color deseado simplemente aplicando los materiales respectivos a un espesor físico prescrito de la capa, ya que el índice de refracción puede variar ampliamente dependiendo de la densidad y uniformidad del recubrimiento. Sin embargo, el grosor óptico se puede determinar indirectamente midiendo las longitudes de onda en las que se producen interferencias en la muestra y luego resolviendo " $nt$ " en las bien conocidas ecuaciones de interferencia constructiva y/o interferencia destructiva. Las ecuaciones escritas a continuación son solo para el ángulo normal de incidencia de la luz, en las que el término del coseno  $\theta$  se reduce a 1 y no es necesario que aparezca, con el fin de simplificar la presente discusión.

Ecuación de interferencia constructiva:  $nt = m \lambda / 4$  donde en  $m =$  número entero impar

$n =$  índice de refracción del material de la película

$t =$  espesor geométrico (físico) del material de la película, en nanómetros

$\lambda =$  la longitud de onda de máxima reflexión, en nanómetros

$nt =$  espesor óptico del material de la película, en nanómetros

Ecuación de interferencia destructiva:  $nt = m \lambda / 2$  donde en  $m =$  cualquier número entero positivo  $\lambda =$  la longitud de onda de reflexión mínima, en nanómetros

Midiendo la longitud de onda de interferencia  $\lambda$  de las muestras que tienen el color deseado después de la deposición de cada capa, se puede determinar fácilmente el grosor óptico de cada capa. Es importante señalar que en esta invención, los espesores ópticos de todas las capas no son los mismos y, como tal, el pigmento de la presente invención no representa la típica lámina de cuarto de onda. Se considera que una capa que tiene el múltiplo entero apropiado para el coeficiente " $m$ " en las ecuaciones posee el mismo grosor óptico que el caso  $m = 1$  y, por lo tanto, la construcción de una lámina de capas en las que el entero  $m$  varía a una constante  $\lambda$  todavía se considera una lámina de cuarto de onda según su función. Por lo tanto, esta práctica se evita en esta invención. Sorprendentemente, se ha encontrado que los pigmentos que no son láminas de un cuarto de onda pueden dar los colores deseados al contrario de lo que se consideró durante mucho tiempo en la técnica, que los espesores ópticos de todas las capas tenían que ser iguales.

Si bien el enfoque de usar una base de sustrato universal/primer capa/segunda capa produce productos superiores sustratos recubiertos con  $TiO_2$  de capa sencilla, los pigmentos óptimos de esta invención se pueden obtener empleando una variedad de combinaciones únicas de espesores ópticos. En la Tabla 2 a continuación se proporcionan ejemplos de tales productos.

Es parte adicional de la presente invención que los pigmentos tengan una primera capa de dióxido de titanio y una capa más externa de dióxido de titanio que tengan diferentes espesores ópticos entre sí y aún produzcan el color inesperado que se ha logrado con estos materiales que no siguen el cuarto de onda estándar. teoría. Además, las capas de  $TiO_2$  pueden tener el mismo espesor óptico. En tal caso, es el espesor óptico de la capa de bajo índice de refracción, por ejemplo,  $SiO_2$ , que proporciona la lámina sin cuarto de onda. Los pigmentos más útiles de esta invención tendrán una cromaticidad ( $0^\circ C^*$ ) de al menos 40,0.

Los productos de la presente invención se pueden usar en cualquier aplicación en la que se hayan usado pigmentos perlados anteriormente. Por lo tanto, los productos de esta invención tienen un uso ilimitado en todo tipo de aplicaciones de pintura de automoción e industrial, especialmente en el campo de recubrimientos de color orgánico y tintas donde se requiere una intensidad de color profunda. Por ejemplo, estos pigmentos se pueden utilizar en tono de masa o como agentes de diseño para pintar por pulverizado todo tipo de vehículos automóviles y no automóviles. Del mismo modo, se pueden utilizar en todas las superficies de arcilla/fórmica/madera/cristal/metal/esmalte/cerámica y superficies no porosas o porosas. Los pigmentos se pueden usar en composiciones de recubrimiento en polvo. Se

pueden incorporar a artículos de plástico destinados a la industria del juguete o al hogar. Estos pigmentos se pueden impregnar en fibras para impartir coloración nueva y estética a la ropa y las alfombras. Se pueden usar para mejorar el aspecto de los zapatos, los pisos de caucho y vinilo/mármol, los revestimientos de vinilo y todos los demás productos de vinilo. Además, estos colores se pueden utilizar en todo tipo de pasatiempos de modelado.

- 5 Las composiciones mencionadas anteriormente en las que son útiles las composiciones de esta invención son bien conocidas por los expertos en la materia. Los ejemplos incluyen tintas de impresión, esmaltes de uñas, lacas, materiales termoplásticos y termoendurecibles, resinas naturales y resinas sintéticas. Algunos ejemplos no limitativos incluyen poliestireno y sus polímeros mixtos, poliolefinas, en particular, polietileno y polipropileno, compuestos poliacrílicos, compuestos de polivinilo, por ejemplo cloruro de polivinilo y acetato de polivinilo, poliésteres y caucho, y también filamentos hechos de viscosa y éteres de celulosa, celulosa ésteres, poliamidas, poliuretanos, poliésteres, por ejemplo tereftalatos de poliglicol y poliacrilonitrilo.

15 Para una introducción completa a una variedad de aplicaciones de pigmentos, véase Temple C. Patton, editor, *The Pigment Handbook*, volume II, Applications and Markets, John Wiley and Sons, New York (1973). In addition, see for example, with regard to ink: R. H. Leach, editor, *The Printing Ink Manual*, Fourth Edition, Van Nostrand Reinhold (International) Co. Ltd., Londres (1988), particularmente las páginas 282-591; con respecto a las pinturas: CH Hare, Protective Coatings, Technology Publishing Co., Pittsburgh (1994), particularmente páginas 63-288. Las referencias anteriores son de interés por sus enseñanzas de composiciones, formulaciones y vehículos de tinta, pintura y plástico en los que se pueden usar las composiciones de esta invención, incluidas las cantidades de colorantes. Por ejemplo, el pigmento se puede usar a un nivel del 10 al 15% en una tinta litográfica offset, siendo el resto un vehículo que contiene resinas hidrocarbonadas gelificadas y no gelificadas, resinas alquídicas, compuestos de cera y disolvente alifático. El pigmento también se puede usar, por ejemplo, a un nivel de 1 a 10 % en una formulación de pintura automotriz junto con otros pigmentos que pueden incluir dióxido de titanio, retículas acrílicas, agentes coalescentes, agua o solventes. El pigmento también se puede usar, por ejemplo, a un nivel de 20 a 30% en un concentrado de color plástico en polietileno.

25 En el campo de la cosmética y el cuidado personal, estos pigmentos se pueden utilizar en el área de los ojos y en todas las aplicaciones externas y de enjuague. Están restringidos solo para el área de los labios. Por lo tanto, se pueden usar en pulverizadores para el pelo, maquillajes en polvo, maquillaje para piernas, loción repelente de insectos, máscara en polvo/crema, esmalte de uñas, quitaesmalte de uñas, loción de perfume y champús de todo tipo (gel o líquido). Además, se pueden usar en crema de afeitar (concentrado para aerosol, sin escobillas, espumante), barra de brillo para la piel, maquillaje para la piel, peinado para el cabello, sombra de ojos (líquida, en pomada, en polvo, en barra, prensada o en crema), delineador de ojos, colonia. stick, colonia, colonia emoliente, baño de burbujas, loción corporal (humectante, limpiadora, analgésica, astringente), loción para después del afeitado, leche hidratante y loción para protección solar.

35 Con el fin de ilustrar más la invención, a continuación se exponen varios ejemplos. En estos ejemplos, así como a lo largo de esta especificación y reivindicaciones, todas las partes y porcentajes son en peso y todas las temperaturas están en grados centígrados, a menos que se indique otra cosa.

### Ejemplo 1

40 En un matraz Morton de 1 litro se añade una solución de 420 ml de isopropanol, 32 ml de agua destilada y 4 ml de NH al 29 % solución acuosa de OH. A esta solución agitada se añaden 300 gramos de un polvo de escamas de vidrio recubierto con TiO<sub>2</sub> reflectante blanco (G130L, Reflecks Pinpoints of Pearl, Engelhard Corporation). La suspensión resultante se agita y se calienta a 60°C.

Se añade a la suspensión una carga de 33,2 gramos de tetraetoxisilano, que se agita durante 18 horas. A continuación, la suspensión se filtra al vacío y la torta prensada se seca en un horno a 120°C durante 16 horas. El rendimiento del producto seco es de 307,4 gramos y el color a granel es un rojo débil que no es visible en la suspensión de reacción.

45 En un matraz Morton de 2 litros equipado con control de temperatura y agitación, se añaden 550 ml de agua desmineralizada y 278 gramos del producto intermedio recubierto con sílice preparado anteriormente. El pH de la suspensión agitada se ajusta a 1,5, y la temperatura se fija a 79°C. Mientras se mantiene el pH a 1,5, se añaden 16,7 gramos de una disolución de SnCl<sub>4</sub>5H<sub>2</sub>O al 18% a una velocidad constante durante 60 minutos, y luego la suspensión se agita a los puntos establecidos de temperatura y pH durante 30 minutos después de la adición. Mientras se mantiene el pH a 1,5, y la temperatura a 79°C, se añaden entonces 50 ml de una solución acuosa de TiCl<sub>4</sub> al 40% durante 60 minutos. La suspensión se filtra y la torta prensada se enjuaga con agua y se seca durante 16 horas a 120°C. El rendimiento del producto final es de 315 gramos.

55 Una pequeña porción (5 gramos) del producto final recubierto de TiO<sub>2</sub> se calcina a 600°C durante 20 minutos. Tanto el producto seco a 120 °C como el producto calcinado a 600 °C se comparan con el material de partida recubierto individualmente (G130L, Engelhard Corporation) como reducciones del 12 % de polvo en laca de nitrocelulosa. La capacidad de reflexión de todas las muestras se evalúa tanto visual como instrumentalmente. Se imparte un gran aumento en la reflectividad al material de partida G130L mediante la aplicación de los 2 recubrimientos adicionales.

**Ejemplo 2**

En un matraz Morton de 2 litros se añade una solución de 900 ml de isopropanol, 190 ml de agua destilada y 17 ml de una solución acuosa de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 29%. A esta solución agitada se añaden 300 gramos de un polvo de mica recubierto de  $\text{TiO}_2$  reflectante blanco (Timica Sparkle™, 110P, Engelhard Corporation).

5 Se añade una carga de 176,8 gramos de tetraetoxisilano a la suspensión a 60°C, que se agita durante 18 horas. A continuación, la suspensión se filtra al vacío y la torta prensada se seca a 120°C durante 16 horas. El rendimiento del producto recubierto de sílice es de 355 gramos. El material muestra un reflejo de color rojo débil en forma masiva, que no es visible en la suspensión de reacción.

10 En un matraz Morton de 3 litros equipado con calentamiento, agitación y control de temperatura se añaden 1000 ml de agua desmineralizada y 150 gramos del intermedio recubierto de sílice obtenido del procedimiento de recubrimiento anterior. Mientras se agita a una velocidad constante, la suspensión se calienta hasta el punto de referencia de 74°C y el pH se ajusta a 1,6. A continuación, se bombean 23,5 gramos de una solución de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  al 18% en la suspensión durante 15 minutos mientras se mantiene el pH en 1,6. Se deja agitar la suspensión durante 30 minutos después de la adición.

15 Mientras se mantiene la temperatura, la velocidad de agitación y el pH de la suspensión en los valores de la adición de reactivo anterior, una solución acuosa de  $\text{TiCl}_4$  al 40 % se añade a la suspensión a razón de 0,65 ml por minuto. Durante la adición, se extienden pequeñas alícuotas de la suspensión sobre una placa de vidrio negro para controlar el brillo y el color de las plaquetas de pigmento. Después se añaden 100 ml de solución de  $\text{TiCl}_4$ , todavía no hay aumento en el brillo de las partículas, se termina la adición, se filtra la suspensión y el producto se seca a 120°C. El rendimiento del producto es de 170 gramos. El producto se compara con el material de partida monocapa (Timica Sparkle) como una reducción del 3% de pigmento en laca de nitrocelulosa. La pintura seca muestra un brillo inferior al material de partida y una fuerte aglomeración de partículas.

20

**Ejemplo 3**

25 Una suspensión de 420 gramos de escamas de borosilicato recubiertas con óxido de hierro (G270L, REFLECKS™ Blazing Bronze, Engelhard Corporation), 590 ml de isopropanol, 45 ml. de agua, y 5,6 ml de solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 29% se calienta a 60°C y se agita en un recipiente de reacción. Luego, se añaden 46,5 gramos de tetraetoxisilano a la suspensión y se agita a esa temperatura durante 20 horas. La suspensión se filtra al vacío y el producto se seca durante 24 horas a 135°C, dando 432,2 gramos. Una suspensión de 416 gramos del producto recubierto de sílice antes mencionado en 756 ml. de agua se agita en un recipiente de reacción y se calienta a 79°C. El pH de la suspensión se ajusta a 1,5. Una solución acuosa que contiene 8,93 gramos de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  se bombea a la suspensión durante un período de 2 horas mientras se mantiene el pH en 1,5 con un 10 % de solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Una vez completada la adición, la temperatura de la suspensión se eleva a 82 °C y el pH se ajusta a 3,0 con solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 10 %. Una solución acuosa de  $\text{FeCl}_3$  al 39 % se bombea a 0,4 g/min mientras se controla el pH a 3,0 con solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 10 %. La adición se detiene después de agregar 81,8 gramos de la solución de hierro y luego la suspensión se filtra al vacío, la torta prensada se lava con agua y luego se calcina durante 90 minutos a 650 °C.

30

35

Tanto el producto calcinado como las escamas de vidrio recubiertas de óxido de hierro base se comparan como reducciones del 12% de polvo en laca de nitrocelulosa. Se ve que el producto calcinado exhibe un tono bronce con reflectividad y cromaticidad superiores a las del material base.

**Ejemplo 4**

40 Una suspensión de 420 gramos de escamas de borosilicato recubiertas con dióxido de titanio (G130L, REFLECKS.TM. Pinpoints of Pearl, Engelhard Corporation), 590 ml. de isopropanol, 45 ml. de agua, y 5,6 ml de solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 29% se calienta a 60°C y se agita en un recipiente de reacción. Luego, se añaden 46,5 gramos de tetraetoxisilano a la suspensión y se agita a esa temperatura durante 20 horas. La suspensión se filtra al vacío y el producto se seca durante 24 horas a 135°C, dando 432,2 gramos. Se prepara una suspensión con 416 gramos del producto recubierto con sílice antes mencionado en 756 ml de agua, se agita en un recipiente de reacción y se calienta a 79°C. El pH de la suspensión se ajusta a 1,5. Una solución acuosa que contiene 8,93 gramos de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  se bombea a la suspensión durante un período de 2 horas mientras se mantiene el pH en 1,5 con un 10 % de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solución. Una vez completada la adición, la temperatura de la suspensión se eleva a 82 °C y el pH se ajusta a 3,0 con solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 10 %. Una solución acuosa de  $\text{FeCl}_3$  al 39 % se bombea a 0,4 g/min mientras se controla el pH a 3,0 con solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 10 %. La adición se detiene después de agregar 81,8 gramos de la solución de hierro y la suspensión se filtra al vacío, la torta prensada se lava con agua y se calcina durante 90 minutos a 650 °C.

45

50

Tanto el producto calcinado como las escamas de vidrio recubiertas de óxido de hierro base se comparan como reducciones del 12% en polvo en laca de nitrocelulosa. Se ve que el producto calcinado exhibe un tono bronce con reflectividad y cromaticidad superiores a las del material base.

**Ejemplo comparativo 5**

55 Las siguientes muestras con capas distintas de cero representan simulaciones informáticas sobre los pigmentos específicos descritos empleando un sustrato de vidrio de 1 micra de espesor. Muestras con espesores cero para la

## ES 2 394 333 T5

capa de sílice y la segunda capa de TiO<sub>2</sub> son simulaciones de pigmentos comerciales de un solo recubrimiento y sirven como comparación con las muestras inventivas. Las muestras 1 y 3 representan pigmentos que se prepararon como se describe anteriormente. Las propiedades reales medidas y observadas coincidieron con las propiedades simuladas.

TABLA 1

número de muestra	de	Color de referencia	Primera capa de TiO <sub>2</sub> Nm <sup>1</sup>	Capa de sílice, Nm <sup>2</sup>	Segunda capa de TiO <sub>2</sub> , Nm <sup>1</sup>	L*	a*	b*
1		Blanco	148	117	136	90,6	-2,6	0,2
2		Blanco	148	0	0	75,5	0,6	0,4
3		Amarillo	148	117	208	84,2	-1,2	54,0
4		Amarillo	208	0	0	64,3	5,2	37,6
5		Amarillo <sup>3</sup>	165	165	165	84,3	-4,0	67,5
6		Rojo	148	117	241	74,7	33,5	-0,7
7		Rojo	241	0	0	51,4	28,3	0,1
8		Violeta	148	58	308	57,1	54,0	-53,3
9		Violeta	265	0	0	44,6	36,2	-36,7
10		Azul	148	58	343	59,0	1,1	-56,3
11		Azul	305	0	0	51,7	-0,3	-45,4
12		Verde	148	58	410	78,1	-44,2	0,5
13		Verde	374	0	0	70,9	-19,1	-0,5
14		Verde <sup>3</sup>	370	370	370	72,1	-58,8	-1,2
1. ± 12 nm 2. ± 8 nm 3. pigmento de ¼ de onda								

5

Los datos L\*, a\* y b\* son para incidencia normal y reflexión especular.

### Ejemplo 6

Los siguientes datos representan simulaciones por computadora sobre los pigmentos específicos optimizados con respecto a la magnitud C\* y empleando un sustrato de vidrio de 1 micra de espesor. Todas las muestras representan pigmentos que se prepararon mediante la técnica sol-gel como se describe anteriormente. Las propiedades reales medidas y observadas coincidieron con las propiedades simuladas.

10

TABLA 2

número de muestra	de	Color de referencia	Primera capa de TiO <sub>2</sub> , Nm <sup>1</sup>	Capa de sílice, Nm <sup>2</sup>	Segunda capa de TiO <sub>2</sub> , Nm <sup>1</sup>	0° L*	0° a*	0° b*	0° C*
1		Amarillo	203	117	203	81,0	1,0	83,0	83,0
2		Amarillo	203	58	227	80,0	-3,0	75,0	75,1
3		Naranja	243	58	243	64,0	32,0	34,0	46,7
4		Rojo	243	58	267	53,0	50,0	1,0	50,0
5 (no según la invención)		Violeta	270	117	274	43,2	66,1	-24,9	70,6
6		Azul	143	58	72	47,0	3,0	-60,0	60,1
7		Azul	119	58	86	49,3	2,7	-59,2	59,3
1. ± 12 nm 2. ± 8 nm									

**Ejemplo 7**

Los siguientes datos representan simulaciones informáticas sobre pigmentos específicos que emplean un sustrato de vidrio de 1 micra de espesor.

TABLA 3

Color normal	Primera capa de TiO <sub>2</sub> , Nm <sup>1</sup>	Capa de sílice, Nm <sup>2</sup>	Segunda capa de TiO <sub>2</sub> , Nm <sup>1</sup>	0° L*	0° a*	0° b*	0°C*
Blanco (no según la invención)	134	117	134	90,7	-6,0	-0,2	6,00
Blanco (no según la invención)	134	114	136	90,7	-6,2	-0,1	6,20
Blanco (no según la invención)	134	111	138	90,7	-6,6	-0,1	6,60
Blanco (no según la invención)	134	108 1	141	90,6	-6,9	0,03	6,90
Blanco (no según la invención)	134	105	143	90,5	-7,2	0,13	7,20
Blanco (no según la invención)	134	102	143	90,3	-7,7	-0,33	7,71
Blanco (no según la invención)	134	99	145	90,1	-7,9	-0,27	7,91
Blanco (no según la invención)	134	96	148	89,9	-8,2	-0,24	8,20
Blanco (no según la invención)	143	58	155	86,0	-10,0	-1,0	10,0
Amarillo	203	114	205	80,4	0,78	84,7	84,7
Amarillo	203	111	208	80,2	1,15	85,7	85,7
Amarillo	203	108	208	80,2	0,73	86,1	86,1
Amarillo	203	105	210	80,3	0,35	86,2	86,2
Amarillo	203	102	212	80,0	0,97	85,8	85,8
Amarillo	203	99	212	80,0	0,70	85,5	85,5
Amarillo	203	96	215	80,0	0,47	85,0	85,0
Rojo	243	117	248	49,0	57,0	3,0	57,1
Rojo	489	117	489	75,0	43,0	6,0	43,4
Violeta	372	58	67	42,0	61,0	-64,0	88,4
Violeta	143	58	45	31,0	55,0	-56,0	78,5
Violeta (no según la invención)	83	58	72	33,0	54,0	-51,0	74,3
Violeta	95	58	72	30,0	60,0	-67,0	89,9
Violeta	107	58	64	27,0	67,0	-71,0	97,6
Violeta	265	117	265	38,0	71,0	-51,0	87,4
Azul	131	58	79	48,3	2,6	-60,3	60,4
Verde (no según la invención)	374	117	374	77,8	-59,8	0,2	59,8
Verde (no según la invención)	372	58	417	71,0	-45,0	-2,0	45,0
1. ± 12 nm							
2. ± 8 nm							

5 **Ejemplo 8**

El pigmento de esta invención se puede formular en una sombra de ojos en polvo mezclando y dispersando completamente los siguientes materiales:

Ingredientes	Partes en peso
Mearltalco TCA® (Talco)	18
Mearlmica® SVA (pequeño)	20
miristato de magnesio	5

## ES 2 394 333 T5

Ingredientes	Partes en peso
Sílice	2
Tabicado® Rojo 424C (Rojo TiO <sub>2</sub> -mica recubierta)	20
Tabicado® Violeta 525C (Violeta TiO <sub>2</sub> -mica recubierta)	13
Tabicado® Nu-Azul antiguo 626CB (TiO <sub>2</sub> -mica recubierta/mica recubierta de óxido de hierro)	2
Tabicado® Cherry Flambé 550Z (mica recubierta de óxido de hierro)	2
Conservantes y antioxidantes	q.s.

- 5 Luego se calientan y mezclan hasta uniformidad 7 partes de palmitato de octilo y 1 parte de neopentanoato de isoestearilo, momento en el cual la mezcla resultante se rocía en la dispersión y se continúa mezclando. El material mezclado se pulveriza y luego se añaden 5 partes de Cloisonne Red 424C y 5 partes del pigmento de esta invención y se mezclan hasta obtener una sombra de ojos en polvo uniforme.

### Ejemplo 9

El pigmento se puede formular en un pintalabios colocando las siguientes cantidades de los ingredientes enumerados en un recipiente caliente y elevando la temperatura a 85+3 °C:

Ingredientes	Partes en peso
Cera de Candelilla	2,75
Cera de carnauba	1,25
Cera de abejas	1,00
Cera de Ceresina	5,90
Cera de ozoquerita	6,75
Cera microcristalina	1,40
alcohol oleico	3,00
Palmitato de isoestearilo	7,50
isoestearato de isoestearilo	5,00
Triglicérido caprílico/cáprico	5,00
Adipato de bis-diglicerilpolialcohol	2,00
Alcohol de lanolina acetilado	2,50
Triestearato de sorbitán	2,00
Aloe vera	1,00
Aceite de castor	37,50
Lago rojo 6	0,25
acetato de tocoferilo	0,20
Fenoxietanol, isopropilparabeno y butilparabeno	1,00
antioxidante	q.s.

- 10 Se añade una mezcla de 13 partes del pigmento de esta invención y 1 parte de caolín y se mezcla hasta que todo el pigmento esté bien disperso. La fragancia se agrega según se desee y se mezcla con agitación. La mezcla resultante se vierte en moldes a 75 +5 °C, se deja enfriar y se flamea en barras de labios.

Las diversas realizaciones que se han ilustrado en el presente documento se exponen con el fin de ilustrar la invención, pero no pretenden limitarla.

## REIVINDICACIONES

1. Un pigmento de efecto multicapa que consiste en: un sustrato transparente que tiene una capa de dióxido de titanio sobre él; una capa de dióxido de silicio sobre dicha capa de dióxido de titanio; y una capa más externa de dióxido de titanio situada sobre dicha capa de dióxido de silicio, en donde dicha capa interna de dióxido de titanio, dicha capa de dióxido de silicio y la capa más externa de dióxido de titanio tienen espesores ópticos de
- 5 203 ± 12 nm, 117 ± 8 nm y 203 ± 12 nm respectivamente; o
- 203 ± 12 nm, 58 ± 8 nm y 227 ± 12 nm respectivamente; o
- 203 ± 12 nm, 114 ± 8 nm y 205 ± 12 nm respectivamente; o
- 203 ± 12 nm, 111 ± 8 nm y 208 ± 12 nm respectivamente; o
- 10 203 ± 12 nm, 108 ± 8 nm y 208 ± 12 nm respectivamente; o
- 203 ± 12 nm, 105 ± 8 nm y 210 ± 12 nm respectivamente; o
- 203 ± 12 nm, 102 ± 8 nm y 212 ± 12 nm respectivamente; o
- 203 ± 12 nm, 99 ± 8 nm y 212 ± 12 nm respectivamente; o
- 203 ± 12 nm, 96 ± 8 nm y 215 ± 12 nm respectivamente;
- 15 siendo dicho pigmento amarillo,
- en donde el sustrato transparente es un sustrato de plaquetas de mica natural o sintética de 1 micrómetro de espesor, un sustrato de plaquetas de caolín de 1 micrómetro de espesor o un sustrato de escamas de vidrio de 1 micrómetro de espesor.
2. Un pigmento de efecto multicapa que comprende: un sustrato transparente que tiene una capa de dióxido de titanio sobre él; una capa de dióxido de silicio sobre dicha capa de dióxido de titanio; y una capa más externa de dióxido de titanio situada sobre dicha capa de dióxido de silicio en donde dicha capa interna de dióxido de titanio tiene un espesor óptico de 243 ± 12 nm, dicha capa de dióxido de silicio tiene un espesor óptico de 58 ± 8 nm, y dicha capa más externa de dióxido de titanio tiene un espesor óptico de 243 ± 12 nm, siendo dicho pigmento naranja.
- 20
3. Un pigmento de efecto multicapa que consiste en: un sustrato transparente que tiene una capa de dióxido de titanio sobre él; una capa de dióxido de silicio sobre dicha capa de dióxido de titanio; y una capa más externa de dióxido de titanio situada sobre dicha capa de dióxido de silicio en donde dicha capa interna de dióxido de titanio, dicha capa de dióxido de silicio y dicha capa más externa de dióxido de titanio tienen espesores ópticos de
- 25 243 ± 12 nm, 58 ± 8 nm y 267 ± 12 nm respectivamente; o
- 243 ± 12 nm, 117 ± 8 nm y 248 ± 12 nm respectivamente;
- 30 siendo dicho pigmento rojo,
- en donde el sustrato transparente es un sustrato de plaquetas de mica natural o sintética de 1 micrómetro de espesor, un sustrato de plaquetas de caolín de 1 micrómetro de espesor o un sustrato de escamas de vidrio de 1 micrómetro de espesor.
4. Un pigmento de efecto multicapa que consiste en: un sustrato transparente que tiene una capa de dióxido de titanio sobre él; una capa de dióxido de silicio sobre dicha capa de dióxido de titanio; y una capa más externa de dióxido de titanio situada sobre dicha capa de dióxido de silicio en donde dicha capa interna de dióxido de titanio, dicha capa de dióxido de silicio y la capa más externa de dióxido de titanio tienen espesores ópticos de
- 35 372 ± 12 nm, 58 ± 8 nm y 67 ± 12 nm respectivamente; o
- 143 ± 12 nm, 58 ± 8 nm y 45 ± 12 nm respectivamente; o
- 40 95 ± 12 nm, 58 ± 8 nm y 72 ± 12 nm respectivamente; o
- 107 ± 12 nm, 58 ± 8 nm y 64 ± 12 nm respectivamente; o
- 265 ± 12 nm, 117 ± 8 nm y 265 ± 12 nm respectivamente;
- siendo dicho pigmento violeta,

en donde el sustrato transparente es un sustrato de plaquetas de mica natural o sintética de 1 micrómetro de espesor, un sustrato de plaquetas de caolín de 1 micrómetro de espesor o un sustrato de escamas de vidrio de 1 micrómetro de espesor.

5. Un pigmento de efecto multicapa que consiste en: un sustrato transparente que tiene una capa de dióxido de titanio sobre él; una capa de dióxido de silicio sobre dicha capa de dióxido de titanio; y una capa más externa de dióxido de titanio situada sobre dicha capa de dióxido de silicio en donde dicha capa interna de dióxido de titanio, dicha capa de dióxido de silicio y la capa más externa de dióxido de titanio tienen espesores ópticos de

143 ± 12 nm, 58 ± 8 nm y 72 ± 12 nm respectivamente; o

119 ± 12 nm, 58 ± 8 nm y 86 ± 12 nm respectivamente; o

- 10 131 ± 12 nm, 58 ± 8 nm y 79 ± 12 nm respectivamente;

siendo dicho pigmento azul,

en donde el sustrato transparente es un sustrato de plaquetas de mica natural o sintética de 1 micrómetro de espesor, un sustrato de plaquetas de caolín de 1 micrómetro de espesor o un sustrato de escamas de vidrio de 1 micrómetro de espesor.

- 15 6. Un pigmento de efecto multicapa que comprende: un sustrato transparente que tiene una capa de dióxido de titanio sobre él, teniendo dicha capa un espesor óptico de 489 +- 12 nm; una capa de dióxido de silicio sobre dicha capa de dióxido de titanio, teniendo dicha capa de dióxido de silicio un espesor óptico de 117 +- 8 nm; y una capa más exterior de dióxido de titanio situada sobre dicha capa de dióxido de silicio y que tiene un espesor óptico de 489 +- 12 nm, siendo dicho pigmento rojo.

- 20 7. El pigmento de efecto multicapa de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho sustrato transparente es escamas de vidrio.

8. Un cosmético que comprende líquido o polvo y dicho pigmento de efecto multicapa de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.