



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 315 554**

51 Int. Cl.:
D06P 1/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03785611 .9**

96 Fecha de presentación : **09.10.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1552051**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.07.2005**

54 Título: **Procedimiento para la tinción o impresión de materiales textiles de fibra con pigmentos brillantes.**

30 Prioridad: **17.10.2002 EP 02405889**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2009

73 Titular/es: **Huntsman Advanced Materials
(Switzerland) GmbH
Klybeckstrasse 200
4057 Basel, CH**

72 Inventor/es: **Bujard, Patrice;
Strahm, Ulrich y
Känzig, Alex**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 315 554 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

Procedimiento para la tinción o impresión de materiales textiles de fibra con pigmentos brillantes.

5 El presente invento se refiere a un procedimiento para teñir o imprimir material de fibra con pigmentos brillantes coloreados mediante el proceso de tinción con pigmento o impresión con pigmento.

10 Los pigmentos de brillo son pigmentos de efecto, o sea que reflejan partículas planas cuya reflexión de radiación es de diferente brillo y/o tiene diferente espectro de reflexión dependiendo del ángulo a la superficie plana. En una superficie recubierta utilizando pigmentos de efecto, por ejemplo, las partículas de pigmento de efecto tienden a orientarse, dentro del recubrimiento superficial, sustancialmente paralelas a la superficie con el resultado de que la superficie coloreada del recubrimiento, cuando se ilumina desde una fuente de luz blanca fija, es capaz de exhibir diferentes colores dependiendo del ángulo de visión y la naturaleza del pigmento de efecto.

15 Una proporción muy amplia de luz incidente sobre un pigmento de efecto se refleja pero se absorbe una porción de esta relativamente pequeña. Aplicando capas fijas al núcleo de pigmento plano se producen fenómenos de interferencia, variando la intensidad y espectro de los rayos reflejados de conformidad con el ángulo de incidencia y el ángulo de visión.

20 El presente invento se refiere a un procedimiento para la tinción o impresión de materiales de fibra textiles, en donde se utiliza un pigmento de brillo A o B que comprende

A(a) un núcleo constituido por un material sustancialmente transparente seleccionado de SiO_y en donde y tiene un valor de 0,95 a 1,8 y SiO_2 o material reflectante metálicamente y

25 A(b) por lo menos un recubrimiento sustancialmente constituido por uno o mas óxidos de silicio en donde la relación molar de oxígeno frente a silicio es de media de 0,03 a 0,95, o

30 B(a) un núcleo constituido sustancialmente por uno o mas óxidos de silicio en donde la relación molar de oxígeno frente a silicio es de media de 0,03 a 0,95.

35 Los pigmentos de brillo A o B utilizados de conformidad con el invento son en general partículas que tienen una longitud de $2\ \mu\text{m}$ a $5\ \mu\text{m}$, un ancho entre $2\ \mu\text{m}$ y $2\ \text{mm}$ y un espesor de $20\ \text{nm}$ a $1,5\ \mu\text{m}$, y una relación de longitud frente a espesor de por lo menos 2:1, teniendo las partículas un núcleo con dos caras sustancialmente paralelas, la distancia entre cuyas caras es el eje mas corto del núcleo.

40 En el caso de los pigmentos de brillo A, el núcleo está constituido por un material sustancialmente transparente seleccionado de SiO_y en donde y tiene un valor de 0,95 a 1,8 y SiO_2 o material reflectante metálicamente que tiene, aplicado a sus caras paralelas, una capa de SiO_x en donde $0,03 \leq x \leq 0,95$ y opcionalmente otras capas.

En el caso de pigmentos de brillo B, el núcleo está constituido por SiO_x en donde $0,03 \leq x \leq 0,95$, que tiene opcionalmente una o mas capas adicionales aplicadas a sus caras paralelas.

45 Las capas adicionales pueden cubrir las caras paralelas o toda la superficie.

El pigmento de brillo A utilizado de conformidad con el invento tiene de preferencia tiene la estructura de capa siguiente:

50 A(c) SiO_2 ,

A(b) por lo menos un recubrimiento sustancialmente constituido por uno o mas óxidos de silicio en donde la relación molar de oxígeno frente a silicio es de media de 0,03 a 0,95,

55 A(a) un núcleo constituido por un material sustancialmente transparente seleccionado de SiO_y en donde y tiene un valor de 0,95 a 1,8 y SiO_2 o material reflectante metálicamente, y

A(b) por lo menos un recubrimiento sustancialmente constituido por uno o mas óxidos de silicio en donde la relación molar de oxígeno frente a silicio es de media de 0,03 a 0,95,

60 A(c) SiO_2 ,

o

65 A(d) un recubrimiento constituido por cualquier material sólido deseado cuya composición sea diferente de la del recubrimiento (b),

A(c) SiO_2 ,

ES 2 315 554 T3

- A(b) por lo menos un recubrimiento sustancialmente constituido por uno o mas óxidos de silicio en donde la relación molar de oxígeno frente a silicio es de media de 0,03 a 0,95,
- 5 A(a) un núcleo constituido por un material sustancialmente transparente seleccionado de SiO_y en donde y tiene un valor de 0,95 a 1,8 y SiO_2 o material reflectante metálicamente y
- A(b) por lo menos un recubrimiento sustancialmente constituido por uno o mas óxidos de silicio en donde la relación molar de oxígeno frente a silicio es de media de 0,03 a 0,95,
- 10 A(c) SiO_2 ,
- A(d) un recubrimiento constituido por cualquier material sólido deseado cuya composición sea diferente de la del recubrimiento (b).
- 15 Cuando el núcleo A(a) está constituido por un material reflectante metálicamente este material se elige de preferencia entre Ag, Al, Au, Cu, Cr, Ge, Mo, Ni, Si, Ti, Zn sus aleaciones, grafito, Fe_2O_3 y MoS_2 . Se da especial preferencia a Al.
- 20 Cuando el núcleo A(a) está constituido por un material transparente el material se elige entre SiO_y en donde y es de 0,95 a 1,8 o dióxido de silicio.
- El material de recubrimiento A(d) es ventajosamente un óxido de metal, tal como, por ejemplo TiO_2 , ZrO_2 , SiO , SiO_2 , SnO_2 , GeO_2 , ZnO , Al_2O_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , PbTiO_3 o CuO , o una mezcla respectiva.
- 25 En una modalidad preferida el pigmento de brillo A utilizado de conformidad con el invento tiene la estructura de capa siguiente: $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_y/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ o $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, en donde x es de 0,03 a 0,95 e y es de 0,95 a 1,8.
- El núcleo A(a) es una plaqueta que tiene un diámetro medio de 1 a 50 μm y un espesor de 20 a 500 nm.
- 30 El espesor de la capa de SiO_x A(b) es generalmente de 5 a 200 nm, de preferencia de 5 a 100 nm.
- El espesor de la capa de SiO_2 A(c) es generalmente de 1 a 200 nm, de preferencia de 2 a 100 nm.
- 35 El espesor de la capa de TiO_2 A(d) es generalmente de 1 a 200 nm, de preferencia de 10 a 150 nm.
- De preferencia las capas de SiO_x , SiO_2 y TiO_2 dispuestas simétricamente como un espejo con respecto al núcleo de Al, SiO_y o SiO_2 tienen cada una el mismo espesor de capa. En otra modalidad la capa de soporte puede estar circundada en ambas caras por óxidos de metal con diferente espesor de capa.
- 40 Especialmente de preferencia el pigmento de brillo A utilizado de conformidad con el invento tiene la estructura de capa siguiente: $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ o $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, en donde x es de 0,03 a 0,95, de preferencia de 0,05 a 0,5, e y es de 0,95 a 1,8, de preferencia de 1,1 a 1,5, el núcleo es una plaqueta con un diámetro medio de 1 a 50 μm y un espesor de 20 a 500 nm, el espesor de la capa de SiO_x es de 5 a 200 nm, de preferencia de 5 a 100 nm, el espesor de la capa de SiO_y SiO_2 es de 1 a 200 nm, de preferencia de 2 a 100 nm, el espesor de la capa de TiO_2 es de 1 a 180 nm, de preferencia de 50 a 160 nm.
- 45 Los pigmentos de brillo A de forma aplanada o plana-paralela que tienen un núcleo A(a) de Si_y , en donde $0,95 \leq y \leq 1,8$, de preferencia en donde $1,1 \leq y \leq 1,5$, se obtienen por medio de un procedimiento que comprende las etapas siguientes:
- 50 i) deposición por vapor de un agente de separación sobre un vehículo (móvil) para producir una capa de agente de separación,
- 55 ii) deposición por vapor de una capa de SiO_x ($0,03 \leq x \leq 0,95$) sobre la capa de agente de separación,
- iii) deposición por vapor de una capa de SiO_y ($0,95 \leq y \leq 1,8$) sobre la capa de SiO_x obtenida en la etapa ii),
- 60 iv) deposición por vapor de una capa de SiO_x ($0,03 \leq x \leq 0,95$) sobre la capa de SiO_y obtenida en la etapa iii),
- v) disolución de la capa de agente de separación en un disolvente,
- vi) separación del pigmento de brillo del disolvente,
- 65 siendo la capa de SiO_y de la etapa iii) depositada por vapor a partir de un vaporizador que contiene una carga que comprende una mezcla de Si y SiO_2 , SiO_y o una mezcla respectiva, y siendo depositada por vapor la capa de SiO_x a partir de un vaporizador cargado con silicio.

ES 2 315 554 T3

El procedimiento antes indicado vuelve disponibles los pigmentos de brillo A que, comparado con pigmentos de efecto de mica natural y con pigmentos de efecto producidos en procedimientos en húmedo, tienen un alto grado de paralelismo de plano y un espesor definido en la gama de $\pm 10\%$, de preferencia de $\pm 5\%$, del espesor medio.

5 El agente separador condensado sobre el vehículo puede ser un recubrimiento superficial, una sustancia orgánica soluble en disolventes orgánicos o agua y vaporizable en vacío, tal como antraceno, antraquinona, acetamidofenol, ácido acetilsalicílico, anhídrido canfórico, bencimidazol, ácido bencen-1,2,4-tricarboxílico, ácido difenil-2,2-dicarboxílico, bis(4-hidroxifenil)sulfona, dihidroxiantrquinona, hidantoina, ácido 3-hidroxibenzoico, monohidrato de ácido 8-hidroxi-quinolin-5-sulfónico, 4-hidroxycumarina, 7-hidroxycumarina, ácido 3-hidroxinaftalen-2-carboxílico, ácido isof-
10 tático, ácido 4,4-metilen-bis-3-hidroxinaftalen-2-carboxílico, anhídrido naftalen-1,8-dicarboxílico, ftalimida y su sal potásica, fenoltaleína, fenotriacina, sacarina y sus sales, tetrafenilmetano, trifenileno, trifenilmetanol o una mezcla de por lo menos dos de estas sustancias. El agente de separación es de preferencia una sal inorgánica soluble en agua y vaporizable en vacío (véase, por ejemplo, DE 198 44 357), tal como cloruro sódico, cloruro potásico, cloruro de litio, fluoruro sódico, fluoruro potásico, fluoruro de litio, fluoruro cálcico, fluoruro de aluminio sódico y tetra borato
15 disódico.

La capa de SiO_y se obtiene calentando una mezcla de preferencia estequiométrica de silicio fino y polvo de cuarzo (SiO_2) en un vaporizador descrito, por ejemplo, en DE 43 42 574 C1 y en US 6 202 591 a más de 1300°C bajo un alto vacío. El producto de reacción es gas de monóxido de silicio, que bajo vacío se dirige directamente sobre el portador
20 pasante, en donde se condensa como SiO . Pueden utilizarse también mezclas no estequiométricas. El vaporizado contiene una carga que comprende una mezcla de Si y SiO_2 , SiO_y , o una mezcla respectiva, siendo el tamaño de partícula de las sustancias que reaccionan entre sí (Si y SiO_2) ventajosamente inferior a 0,3 mm. La relación ponderal de Si frente a SiO_2 está ventajosamente en la gama de 0,15:1 a 0,75:1 (partes en peso); de preferencia está presente una mezcla estequiométrica. El SiO_x presente en el vaporizador se vaporiza directamente. Si y SiO_2 reaccionan a una
25 temperatura de más de 1300°C para formar vapor de monóxido de silicio.

De conformidad con el invento, la etapa v) se lleva a cabo a una presión que es superior a la presión de las etapas i) a iv) e inferior a la presión atmosférica.

30 El portador (móvil) comprende, de preferencia, una o más cintas de metal continuas, con o sin un recubrimiento de polímero, o una o más cintas de poliimida o polietilen tereftalato. El portador (móvil) puede comprender además uno o más discos, cilindros u otros cuerpos rotacionalmente simétricos, que giran entorno de un eje.

Los pigmentos de brillo se separan del disolvente del agente de separación de preferencia mediante lavado y
35 subsiguiente filtración, sedimentación, centrifugación decantación o evaporación. Además, los pigmentos de brillo pueden congelarse, después de lavado del agente de separación disuelto contenido en el disolvente, junto con el disolvente y a continuación someterse a un proceso de liofilización, después de lo cual se separa el disolvente como un resultado de sublimación por debajo del triple punto y el producto seco permanece por detrás en forma de estructuras de planos-paralelos individuales.

40 El subóxido de silicio condensado sobre el portador móvil procedente de SiO vaporizado corresponde a la fórmula SiO_y en donde $0,95 \leq y \leq 1,8$, de preferencia en donde $1,1 \leq y \leq 1,5$, obteniéndose valores y inferiores a 1 por medio de un exceso de silicio en el material de vaporizador. Excepto bajo un vacío ultra-alto, en vacíos industriales de poco 10^{-2} Pa el SiO vaporizado siempre se condensa como SiO_y en donde $1,1 \leq y \leq 1,5$, debido a que los aparatos de
45 alto vacío siempre contienen, como resultado de emisión de gas de las superficies, vestigios de vapor de agua que reaccionan con el SiO fácilmente reactivo a temperatura de vaporización. Las capas de SiO_y pueden convertirse en capas de SiO_2 por medio de tratamiento térmico oxidativo.

En caso de que bajo vacíos industriales de unos pocos de Pa 10^2 se vaporiza Si en lugar de SiO , se obtienen óxidos
50 de silicio que tienen menos contenido de oxígeno que el equimolar, o sea SiO_x en donde $0,03 \leq x \leq 0,95$, especialmente $0,05 \leq x \leq 0,5$, mas especialmente $0,1 \leq x \leq 0,3$, que tiene asombrosamente alta estabilidad a la oxidación junto con un alto índice refractivo, aún en capas delgadas. El calentamiento en presencia de oxígeno entre 150 y 500°C , de preferencia entre 175 y 300°C , resulta, inesperadamente, en una capa de dióxido de silicio superficial muy delgada, por ejemplo de aproximadamente 20 nm de espesor, que es un método muy conveniente para producir estructuras que
55 tienen la secuencia de capa $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$. En caso de desearse capas de dióxido de silicio más densas, estas pueden producirse, convenientemente, como se ha descrito antes, por medio de deposición de vapor de SiO_y y su tratamiento térmico oxidativo.

En detalle una sal, por ejemplo NaCl , seguido por las capas de SiO_x y SiO_y se depositan sucesivamente por vapor
60 sobre un portador, que puede ser una cinta de metal continua, pasando por los vaporizadores bajo un vacío de $<0,5$ Pa, siendo el espesor de sal depositado por vapor aproximadamente de 20 a 100 nm, de preferencia entre 30 y 60 nm. En su curso ulterior, el portador en forma de cinta, que se cierra para formar un bucle, discurre a través de cámaras de cierre de vacío dinámicas de construcción conocida (véase US 6 270 840) en una región de 1 a 5×10^4 Pa de presión, de preferencia de 600 a 10^9 Pa de presión, y especialmente de 10^3 a 5×10^3 Pa de presión, en donde se sumerge en
65 un baño de separación. La temperatura del disolvente debe ser elegida de modo que su presión de vapor esté en la gama de presión indicada. La capa del agente de separación con asistencia mecánica se disuelve rápidamente y la capa de producto se fragmenta en hojuelas, que adoptan luego la forma de suspensión en el disolvente. La cinta en su curso ulterior, se seca y libera de cualquier contaminante que todavía tenga adherido. Esta cinta discurre a través de

ES 2 315 554 T3

un segundo grupo de cámaras de cierre de vacío dinámicas volviendo a la cámara de vaporización, en donde se repite el proceso de recubrimiento con agente separador y capa de producto.

5 Luego la suspensión obtenida en ambos casos, que comprende estructuras de producto y disolvente con agente de separación disuelto, se separa luego en una operación adicional de conformidad con una técnica conocida. Para este fin las estructuras de producto se concentran primero en el líquido y se enjuagan varias veces con disolvente recién reparado con el fin de lavar el agente de separación disuelto. El producto, en forma de un sólido que todavía está húmedo, se separa luego por medio de filtración, sedimentación, centrifugación, decantación o evaporación.

10 Después de secado el producto puede someterse a tratamiento térmico oxidativo, en donde SiO_y se convierte en SiO_2 . Para este fin se encuentran disponibles métodos conocidos. Se hace pasar aire o algún otro gas conteniendo oxígeno a través de las estructuras de planos-paralelos, que adoptan la forma de material suelto o en un lecho fluidificado, durante varias horas a una temperatura de mas de 200°C , de preferencia mas de 400°C y especialmente entre 500 y 1000°C . El producto puede luego llevarse al tamaño de partícula deseado por medio de molturación o tamizado al aire
15 y suministrarse para uso ulterior.

Es posible disponer una pluralidad de agente de separación y vaporizadores de producto uno después del otro en la dirección de desplazamiento de la cinta en la zona de vaporización. Con este medios se obtiene, con poco desembolso adicional en términos de aparatos, una secuencia de capas de $S + P + S + P$, en donde S es la capa de agente de separación y P es la capa de producto. En caso que el número de vaporizadores sea doble y que la velocidad de la cinta sea la misma se obtendrá el doble de la cantidad de producto.

La separación de las estructuras planas-paralelas después del lavado a presión atmosférica puede llevarse a cabo bajo condiciones suaves mediante congelación de la suspensión, que se ha concentrado hasta un contenido de sólidos de aproximadamente el 50%, y sometiéndolo en forma conocida a liofilización a aproximadamente -10°C y 50 Pa de presión. La sustancia seca queda luego como producto, que puede someterse a las etapas de ulterior procesado por medio de recubrimiento o conversión química.

En lugar de utilizar una cinta continua es posible producir el producto llevando a cabo las etapas de deposición por vapor de agente de separación y SiO_2 , de separación, y de secado del portador, en un aparato que tenga un cuerpo giratorio, de conformidad con DE 199 52 032. El cuerpo giratorio puede ser uno o mas discos, un cilindro o cualquier otro cuerpo rotacionalmente simétrico.

El procedimiento antes descrito hace posible producir pigmentos de brillo con un alto ratio de producción, con muy buenas propiedades de estabilidad y distinguiéndose por una amplia gama de tonos posibles con alta saturación de color y potencia de cubrición.

Los pigmentos de brillo producidos de conformidad con el procedimiento descrito antes tienen, especialmente, un alto grado de pureza de color y brillo y son altamente estables a la cizalladura. Las plaquetas de pigmentos separadas del portador tienen, con respecto mutuo, propiedades ópticas sustancialmente idénticas y reproducibles, tal como, por ejemplo, el mismo tono cuando se ven desde un ángulo particular, porque el espesor de los colores pueden controlarse fácilmente.

El recubrimiento óptico con TiO_2 puede resultar en colores mas intensos y se aplica, de preferencia, mediante precipitación por medios químicos en húmedo.

Las capas de óxido de titanio son obtenibles, por ejemplo, de modo análogo a un método descrito en la DE 195 01 307, produciendo la capa de óxido de titanio mediante hidrólisis controlada de uno o mas ésteres de ácido titánico, donde sea apropiado en presencia de un disolvente orgánico y un catalizador básico, por medio de un procedimiento de sol-gel. Catalizadores básicos apropiados son, por ejemplo, aminas, tal como trietilamina, etilendiamina, tributilamina, dimetiletanolamina y metoxipropilamina. El disolvente orgánico es un disolvente orgánico miscible en agua, tal como un alcohol C_{1-4} , especialmente isopropanol.

Los ésteres de ácido titánico apropiados se seleccionan del grupo que comprende alquil y aril alcoholatos, carboxilatos, y alquil alcoholatos o carboxilatos de titanio sustituidos por radical de carboxilo o radical de alquilo o radical de arilo. Se prefiere el uso de tetraisopropil titanato. En adición puede utilizarse acetilacetatos y acetoacetilacetatos de titanio, tal como acetilacetato de titanio. De conformidad con una modalidad del presente invento se utiliza el procedimiento descrito en US 3 553 001 para aplicación de las capas de dióxido de titanio.

Se adiciona una solución de sal de titanio acuosa lentamente a una suspensión del material que se recubre, cuya suspensión se ha calentado hasta aproximadamente $50-100^\circ\text{C}$, especialmente $70-80^\circ\text{C}$, y se mantiene un valor pH sustancialmente constante de aproximadamente de 0,5 a 5, especialmente aproximadamente entre 1,2 y 2,5, mediante dosificación simultáneamente en una base, tal como, por ejemplo, solución amoniacal acuosa o solución de hidróxido de metal alcalino acuosa. Tan pronto como se ha obtenido el espesor de capa deseado de TiO_2 precipitado se detiene la adición de solución de sal de titanio y base.

Este procedimiento, también referido como procedimiento de titulación, se distingue porque se evita un exceso de sal de titanio. Esto se obtiene alimentando para hidrólisis, por unidad de tiempo, solo la cantidad que sea necesaria

ES 2 315 554 T3

para el recubrimiento uniforme con el TiO_2 hidratado y que puede tomarse por unidad de tiempo por la superficie disponible de las partículas que se recubren. En principio la forma anatasa de TiO_2 se forma sobre la superficie del pigmento de partida. Con la adición de pequeñas cantidades de SnO_2 es posible, no obstante, forzar la formación de la estructura de rutilo. Por ejemplo, como se describe en WO 93/08237, puede depositarse dióxido de estaño antes de la precipitación de dióxido de titanio.

En donde sea apropiado puede aplicarse una capa protectora de SiO_2 sobre la parte superior de la capa de dióxido de titanio, para lo que puede utilizarse el método siguiente: Se dosifica una solución de silicato de sodio en una suspensión del material que se recubre, cuya suspensión se calienta hasta aproximadamente 50-100°C, especialmente 70-80°C. El pH se mantiene entre 4 y 10, de preferencia entre 6,5 y 8,5, con la adición simultánea de ácido clorhídrico al 10%. Después de la adición de la solución de silicato de sodio se agita durante 30 minutos mas.

Es posible obtener pigmentos que sean mas intensos de color y mas transparentes mediante la aplicación, en la parte superior de la capa de TiO_2 , de un óxido de metal de bajo índice refractivo, tal como SiO_2 , Al_2O_3 , AlOOH , B_2O_3 o una mezcla respectiva, de preferencia SiO_2 , y aplicando una capa ulterior de TiO_2 sobre la parte superior de la última capa.

Además es posible someter el pigmento acabado de revestimiento subsiguiente o tratamiento subsiguiente, lo cual aumenta adicionalmente la estabilidad a la luz, intemperie y química o facilita la manipulación del pigmento, especialmente su incorporación en varios medios. Por ejemplo los procedimientos descritos en DE 22 15 191, DE 31 354, DE 32 35 017 o DE 33 34 598 son apropiados como tratamiento subsiguiente de recubrimiento subsiguiente.

El núcleo B(a) del pigmento de brillo B tiene, de preferencia, un espesor de 20 a 350 nm.

Una o mas capas adicionales se aplican opcionalmente a las caras paralelas del núcleo B(a) del pigmento de brillo B de SiO_x .

En una modalidad del pigmento de brillo B utilizado de conformidad con el invento se aplica al núcleo B(a) una capa B(b) que tiene un espesor de 0 a 500 nm, comprendiendo de 17 a 51% átomo de silicio enlazado a mas de 95% átomo de oxígeno, basado en 100% átomo de silicio.

En modalidades adicionales del pigmento de brillo B utilizado de conformidad con el invento se aplica directamente al núcleo B(a) o a la capa B(b) de la modalidad antes citada una capa B(c) que tiene un espesor de 0 a 300 nm, que tiene una transparencia de 50 a 100% y un índice refractivo complejo $\eta + i\kappa$ que satisface la condición $\sqrt{\eta^2 + \kappa^2} \geq 1,5$ a la longitud de onda de la reflexión visible máxima de las partículas, y que está constituido sustancialmente por carbón, un compuesto orgánico, un metal, un dieléctrico o una mezcla respectiva.

Las capas B(b) y/o B(c) se disponen de preferencia de modo simétrico entorno del núcleo B(a), tanto con respecto a la composición como con respecto al espesor de la capa.

En adición a las capas presentes opcionalmente B(b) y/o B(c), pueden estar presentes también capas adicionales.

Los pigmentos de brillo B utilizados de conformidad con el invento comprenden, de preferencia partículas con por lo menos una capa B(b) y B(c), de preferencia partículas que tienen por lo menos una capa B(b) y especialmente también las que tienen una capa B(c) y una capa B(b). Se da especial preferencia, por consiguiente, a partículas que tienen las secuencias de capa B(b)-B(a)-B(b) y B(c)-B(b)-B(a)-B(b)-B(c).

Las partículas de pigmento de brillo B tienen de preferencia longitudes y anchuras de 5 a 20 μm y espesores de 60 nm a 1,0 μm .

El núcleo B(a) comprende, de preferencia, de 60 a 93% átomo, y especialmente de 65 a 91% átomo de silicio. El silicio en el núcleo B(a) se une de preferencia a de 5 a 50 átomo% de oxígeno y especialmente a de 10 a 30% átomo de oxígeno, basado en 100% átomo de silicio.

El núcleo B(b) tiene, de preferencia un espesor de 20 a 250 nm y de preferencia comprende de 20 a 40% átomo de silicio enlazado a mas de 150% átomo de oxígeno por 100% átomo de silicio, especialmente de 30 a 36% átomo de silicio enlazado a mas de 178% átomo de oxígeno por 100% átomo de silicio. Mas preferentemente, por lo menos 90% átomo de la capa B(b) está constituido por SiO_2 .

La capa B(c) tiene de preferencia un espesor de 20 a 250 nm y especialmente de 30 a 100 nm.

Las capas B(b) y B(c) no precisan estar presentes pero ofrecen ventajas, tanto en una base individual como en combinación, con respecto a características de color y estabilidad. A dichas capas pueden aplicarse opcionalmente otras capas. La capa B(c) ofrece ventajas prácticas útiles especialmente cuando se aplica como la capa final en el proceso de deposición por vapor o se forma inmediatamente después de la deposición por vapor. Además las capas pueden aplicarse luego utilizando métodos simples, por ejemplo químicos.

ES 2 315 554 T3

También es posible producir partículas, por ejemplo, que tengan la secuencia de capa B(c)-B(a)-B(c). Materiales útiles para la capa B(c) son, por ejemplo, metales tal como Ag, Al, Au, Cu, Co, Cr, Fe, Ge, Mo, Nb, Ni, Si, Ti, V sus aleaciones, pigmentos o colorantes inorgánicos u orgánicos, grafito y compuestos similares a grafito como se describe en EP 0 982 376, óxidos de metal tal como MoS₂, TiO₂, ZrO₂, SiO, SiO₂, SnO₂, GeO₂, ZnO, Al₂O₃, V₂O₅, Fe₂O₃, Cr₂O₃, PbTiO₃ o CuO, y sus mezclas. Sin embargo, la capa B(c) puede estar también constituida por, por ejemplo, cualquiera de los muchos materiales dieléctricos cuya resistividad de conformidad con la definición convencional es de por lo menos 10¹⁰ Ω·cm, que son asimismo muy bien conocidos por el experto en el arte.

La transparencia de la capa B(c) es ventajosamente de por lo menos el 50%, correspondiente a una reflectividad de a lo sumo el 50%. Con un metal el experto conocerá como obtener esto por medio de capas apropiadamente delgadas, por ejemplo utilizando hasta aproximadamente 3 nm de Al o Au o hasta aproximadamente 10 nm de Co o Cu. En el caso de dieléctricos incoloros o coloreados son posibles mayores espesores.

Óxidos de silicio que tienen un contenido menos que equimolar de oxígeno (SiO_x en donde 0,03 ≤ x ≤ 0,95, especialmente 0,05 ≤ x ≤ 0,5, mas especialmente 0,1 ≤ x ≤ 0,3) tienen estabilidad sorprendentemente alta a la oxidación junto con un alto índice refractivo, aún en capas delgadas. La hidrólisis o calentamiento en presencia de oxígeno a una temperatura entre 150 y 500°C, de preferencia de 200 a 300°C, resulta inesperadamente en una capa de dióxido de silicio superficial muy fina, por ejemplo de aproximadamente 20 nm de espesor, lo cual es un método muy conveniente de producir estructuras con la secuencia de capa B(b)-B(a)-B(b). En caso de que se deseen capas de dióxido de silicio mas gruesas, estas pueden producirse convenientemente de modo análogo al método del segundo ejemplo de implementación de la WO 00/43565 por medio de deposición de vapor de monóxido de silicio y tratamiento térmico subsiguiente. Es ventajoso aquí que la capa de oxido de silicio se encuentre por debajo del monóxido de silicio y que tenga un contenido de oxígeno menor que el equimolar inalterado.

Otras capas pueden aplicarse subsiguientemente a estructuras que tengan la secuencia de capa B(b)-B(a)-B(b), por ejemplo en orden a obtener B(c)-B(b)-B(a)-B(b)-B(c), que pueden producirse especialmente de forma convenientemente mediante aplicación química húmeda de una capa B(c) sobre estructuras con la secuencia de capa B(b)-B(a)-B(b).

El núcleo B(a) se produce, por ejemplo, mediante deposición de vapor sobre un medio que puede disolverse fácilmente subsiguientemente, como se describe, por ejemplo, en DE 19 844 357, EP 0 990 715, US 5 135 812, US 6 270 840, WO 93/08237, WO 00/18978, WO 01/57287 o cualquiera de las referencias aquí citadas. Para deposición por vapor el núcleo B(a) se utiliza ventajosamente silicio metálico, que no precisa ser de alta pureza. Es preferible utilizar silicio que tenga un contenido inferior a 99,999% en peso de Si, por ejemplo de 50 a 99,9% en peso de Si, especialmente de 55 a 99% en peso de Si, mas especialmente de 60 a 98% en peso de Si, muy especialmente de 65 a 90% en peso de Si. Pueden estar presentes impurezas, por ejemplo elementos de los grupos principales 13, 14 y 15 y/o elementos de transición, tal como Fe, Al, Ge, Sn y/o Sb.

Las capas B(b) o B(c) pueden producirse también, por ejemplo, mediante deposición de vapor, comenzando en este caso -para estructuras simétricas- con deposición de vapor de la capa B(b) o B(c), sobre la cual se deposita por vapor el núcleo y luego una ulterior capa B(b) o B(c).

La deposición por vapor y aislamiento de las capas depositadas por vapor se llevan a cabo ventajosamente de conformidad con el procedimiento descrito antes para pigmentos e brillo A.

Los pigmentos de brillo A y B se describen en US 5 766 335, Patente Suiza n° 1334/02 y patentes europeas n° EP 02 405 749.9 y n° EP 03 405 024.5.

Los pigmentos de brillo A y B pueden utilizarse en procedimientos de conformidad con el invento de por si o en mezcla. También es posible utilizar mezclas de pigmentos de brillo A y/o BN con otros pigmentos de efecto.

Los pigmentos de brillo utilizados de conformidad con el invento son goniocromáticos y resultan en colores brillantes, altamente saturados (lustrosos). Por consiguiente son muy especialmente apropiados para combinación con pigmentos transparentes convencionales, por ejemplo pigmentos orgánicos, tal como, por ejemplo dicetopirrololpirroles, quinacridonas, dioxazinas, perilenos, isoindolinonas, etc. El pigmento transparente puede tener un color similar al pigmento de efecto. Sin embargo se obtienen efectos de combinación especialmente interesantes de modo análogo a la EP 0 388 932 o EP 0 402 943 por ejemplo, cuando el color del pigmento transparente y el del pigmento de efecto son complementarios.

El procedimiento de conformidad con el invento se lleva a cabo de conformidad con procedimientos de tinción y de impresión textiles utilizando pigmentos convencionales como se describe, por ejemplo, en Textile Chemist and Colorist 25 (1993) 31-37.

Los pigmentos de brillo y los pigmentos convencionales opcionalmente combinados se utilizan ventajosamente en las preparaciones de tinción, por ejemplo baños de colorante o pastas de impresión, en forma dispersada.

Durante la dispersión de los pigmentos de efecto utilizados de conformidad con el invento y durante su procesado, se mantienen de preferencia condiciones bajo las cuales solo se producen fuerzas de cizalladura relativamente débiles de modo que el pigmento de efecto no se rompa en fragmentos menores. La fuerza de cizalladura permisible corresponde aproximadamente a la que es permisible para el núcleo, cuya dispersión suave en un material orgánico de alto peso molecular es generalmente bien conocida por el experto en el arte.

Los dispersantes usuales, de preferencia dispersantes no iónicos, pueden utilizarse para la preparación de las dispersiones.

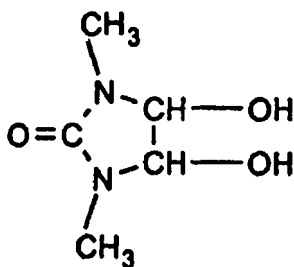
Ligantes apropiados para el procedimiento de conformidad con el invento incluyen ligantes de colorante de pigmento usualmente utilizados en la tinción de textiles e impresión de textiles, por ejemplo ligantes a base de acrilato, a base de uretano o a base de butadieno. Estos ligantes son conocidos por el experto en el arte.

Ligantes de acrilato apropiados son, por ejemplo, polímeros acrílicos, tal como, por ejemplo poli(met)acrilatos, o polímeros mixtos de (met)acrilatos con comonómeros apropiados, tal como, por ejemplo, ácido acrílico, metacrílico, maleico, fumárico, itacónico, mesacónico, citracónico, vinilacético, viniloxiacético, vinilpropiónico, crotonico, aconítico, alilacético, aliloxiacético, alilmalónico, 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, glutacónico o alilsuccínico, o con ésteres de estos ácidos, (met)acrilamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, (met)acroleína, N-vinil-N-metilacetamida, vinilcaprolactama, derivados de estireno o ácido vinilfosfónico; derivados de poliamida; dispersiones de resina sintética; polímeros mixtos a base de vinilo; precondensados de diamida/aldehído; polímeros mixtos que comprenden N-vinillactama o polímeros a base de butadieno. Ligantes de acrilatos apropiados son solubles en medio acuoso o en medio acuoso conteniendo disolventes orgánicos miscibles en agua, en donde sea aplicable con la adición de bases. Los ligantes de acrilato citados se utilizan de preferencia en forma de una formulación acuosa. Estos ligantes de acrilato se encuentran en el comercio en forma ácida o en forma parcial o completamente neutralizada, por ejemplo ligantes Primal® (Rohm & Haas), Neocryl® (NeoResins), Carbocet® (BF Goodrich), Joncryl® (Johnson Polymers) o ALCOPRINT® (Ciba Specialty Chemicals).

De conformidad con una modalidad del presente invento la preparación de tinción, por ejemplo la pasta de impresión o el baño de colorante, se prepara utilizando una formulación concentrada que comprende el pigmento de brillo y el ligante. Estas formulaciones serán de preferencia formulaciones acuosas. La relación ponderal entre pigmento de brillo y ligante es de preferencia de 1:1 a 1:50, especialmente de 1:1 a 1:10. Se prefiere especialmente una relación en peso de 1:1 a 1:5. El pigmento de brillo está presente en la formulación de preferencia en una cantidad de 2 a 80 g/kg, especialmente en una cantidad de 5 a 50 g/kg. El ligante está presente en la formulación de preferencia en una cantidad de 20 a 200 g/kg, especialmente en una cantidad de 30 a 150 g/kg.

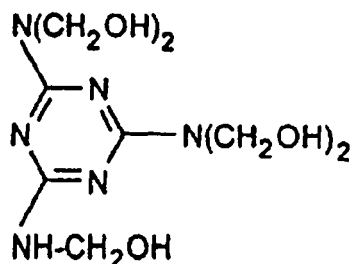
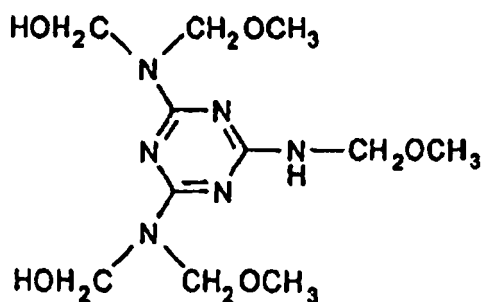
Las preparaciones tintóreas puede comprender adicionalmente otros auxiliares usualmente utilizados, por ejemplo, en impresión de pigmento, por ejemplo reticulantes.

Los reticulantes apropiados son, por ejemplo, melamina acosoluble, formaldehído/melamina y resinas de formaldehído/urea o precondensados, tal como trimetilolmelamina, hexametilolmelamina o dimetilol urea, o productos de (pre)condensación de formaldehído acuoso soluble con formamida, tiourea, guanidina, cianamida, diciandiamida y/o sulfonatos orgánicos acuosolubles, tal como, por ejemplo la sal sódica de ácido naftalensulfónico, o derivados de urea glioxálicos, tal como, por ejemplo el compuesto de fórmula



y especialmente derivados de N-metilol de compuestos conteniendo nitrógeno, tal como, por ejemplo productos de condensación de melamina/formaldehído no eterificados o eterificados o compuestos de N-metilol urea.

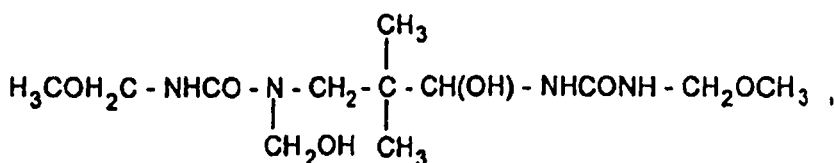
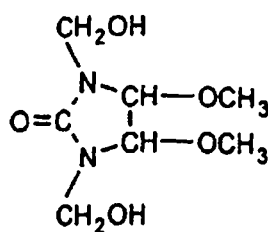
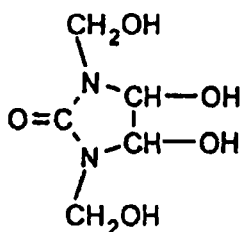
Ejemplos de productos de condensación de melamina/formaldehído no eterificados o eterificados son los compuestos de las fórmulas



y

Los compuestos de N-metilol urea no eterificados o eterificados son, por ejemplo, productos de reacción de formaldehído con urea o derivados de urea, cuyos productos de reacción pueden haber sido eterificados subsiguientemente, siendo derivados de urea apropiados, por ejemplo, etileno cíclico o ureas de propileno que pueden contener también sustituyentes tal como grupos hidroxilo en el grupo alquileo, uronas o resinas de triazona no sustituida o sustituida.

Ejemplos de compuestos de N-metilol urea correspondientes son productos de urea de N-metilolhidroxietileno sin modificar o modificados, por ejemplo los compuestos de fórmula



productos de metilolación basados en propilen urea o etilen urea/melamina.

Reticulantes preferidos son compuestos de N-metilolhidroxietilen urea sin modificar o modificados, productos de metilolación a base de propilen urea o etilen urea/melamina y, especialmente, productos de condensación de melamina/formaldehído no eterificados o eterificados. También es posible utilizar mezclas de dos o mas reticulantes acuosos diferentes, por ejemplo una mezcla constituida por un producto de condensación de melamina/formaldehído no eterificado y uno solo parcialmente eterificado.

Reticulantes apropiados se conocen comercialmente, por ejemplo bajo la marca ALCOPRINT® (Ciba Specialty Chemicals).

Si se desea pueden utilizarse adicionalmente catalizadores de reticulación.

Catalizadores de reticulación apropiados para el procedimiento de conformidad con el invento son, por ejemplo, cualquier agente utilizado usualmente como catalizador para acabados sin pliegues y sin arrugas, como se conoce por Textilhilfsmittelkatalog 1991, Konradin Verlag R. Kolhammer, Leinfelden-Echterdingen 1991. Ejemplos de catalizadores de reticulación apropiados son ácidos inorgánicos, por ejemplo ácido fosfórico; ácidos Lewis, or ejemplo cloruro de zinc, oxiclورو de zirconio, NaBF_4 , AlCl_3 , MgCl_2 ; sales de amonio, por ejemplo sulfato amónico, cloruro amónico o hidrohaluros, especialmente clorhidratos de aminas orgánicas, por ejemplo $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3\text{.JCl}$. Se da preferencia al uso de sales de amonio o ácidos Lewis conteniendo magnesio, especialmente, al uso de cloruro de amonio o cloruro de magnesio.

ES 2 315 554 T3

Para aumentar la blandura del material de fibra teñido o impreso y obtener así un tacto particular, los preparados de tinción utilizados de conformidad con el invento pueden comprender, adicionalmente, un ablandador de tejido. Los ablandadores de tejido son conocidos en la industria textil. Estos son ablandadores no iónicos, aniónicos-activos, catiónicos o anfotéricos. Las emulsiones de siliconas, principalmente α,ω -dimetilpolisiloxano de alto peso molecular, ocupan una especial posición. Se prefieren ablandadores de tejido a base de emulsiones de silicona. Estos ablandadores de tejido se encuentran en el comercio, por ejemplo bajo el nombre AVIVAN® o ULTRATEX® (Ciba Specialty Chemicals).

Si se desea la preparación tintórea puede comprender adicionalmente donadores de ácido tal como butirolactona u ortofosfato dibásico, conservantes, agentes secuestrantes, emulgentes, disolventes insolubles en agua, agentes oxidantes o agentes desaireantes.

Los conservantes apropiados son especialmente agentes que ceden formaldehído, tal como, por ejemplo, paraformaldehído y trioxano, especialmente, soluciones acuosas de 30 a 40% en peso de formaldehído; agentes secuestrantes son, por ejemplo, sodio de ácido nitrolotriácético, sodio de ácido etilendiamintetraacético, especialmente polimetáfosfato sódico, mas especialmente hexametáfosfato sódico; emulgentes apropiados son especialmente aductos de un óxido de alquileno y un alcohol graso, especialmente un aducto de alcohol oleílico y óxido de etileno; disolventes insolubles en agua apropiados son hidrocarburos saturados de alto punto de ebullición, especialmente parafinas con una gama de ebullición de aproximadamente de 160 a 210°C (llamado white spirit); un agente oxidante apropiado es, por ejemplo, un compuesto nitro aromático, especialmente un ácido aromático mono- o di-nitro-carboxílico o -sulfónico que puede adoptar forma de un aducto de óxido de alquileno, especialmente un ácido nitrobenzenosulfónico; y agentes desaireantes apropiados son, por ejemplo disolventes de alto punto de ebullición, especialmente aceites de turpentina, alcoholes superiores, de preferencia alcoholes de C₈-C₁₀, alcoholes de terpeno o agentes desaireantes a base de aceites minerales y/o aceites de silicona, especialmente formulaciones comerciales compuestas de aproximadamente 15 a 25% en peso de una mezcla de aceite mineral y aceite de silicona y aproximadamente de 75 a 85% en peso de un alcohol C₈, tal como, por ejemplo, 2-etil-n-hexanol.

Los preparados tintóreos pueden aplicarse a los materiales de fibra con varios métodos, especialmente en forma de baños tintóreos acuosos y pastas de impresión. Estos son especialmente apropiados para tinción con el procedimiento de tinción en foulard y para impresión. Se prefiere la impresión.

Otros procedimientos apropiados son el proceso de tinción de espuma, el proceso de tinción por pulverización y la impresión con el proceso de impresión de chorro de tinta o con el proceso cromojet que se utiliza, por ejemplo, en la impresión de alfombras.

Las cantidades en donde se utilizan pigmentos de brillo en los baños tintóreos o pastas de impresión pueden variar dependiendo de la intensidad deseada de color, en general, han probado ser ventajosas cantidades de 0,01 a 15% en peso, especialmente de 0,1 a 10% en peso, basado en el peso del material que se tiñe, y de 0,05 a 200 g, especialmente de 1,0 a 100 g, de pigmentos de brillo por kg de pasta de impresión.

De conformidad con una modalidad preferida del presente invento el preparado tintóreo se obtiene preparando primero una formulación que comprende todos los componentes con la excepción del pigmento de brillo. El pigmento de brillo se incorpora luego a la formulación en la cantidad requerida. Las relaciones en peso y la información de cantidad dada antes son aplicables en este caso.

De preferencia los preparados tintóreos de conformidad con el invento se utilizan en forma de una pasta de impresión.

La pasta de impresión usualmente comprende de 1 a 400 g, especialmente de 20 a 250 g, de ligante por kg de pasta de impresión.

En adición a comprender pigmento de brillo y ligante, la pasta de impresión comprende, ventajosamente, espesantes de origen sintético, tal como, por ejemplo, los basados en ácidos poli(met)acrílico, poli(met)acrilamidas y sus copolímeros y terpolímeros.

Se utiliza de preferencia espesantes a base de sales de potasio o sodio de ácidos poli(met)acrílicos puesto que la adición de sales de amoníaco o amonio pueden dispensarse ventajosamente de forma parcial o completa cuando se utilizan estos espesantes.

Ejemplos de otros espesantes son espesantes de alginato comercial, éteres de almidón, éteres de harina de algarroba y éteres de celulosa. Los éteres de celulosa apropiados son, por ejemplo, metil-, etil-, carboximetil-, hidroxietil-, metilhidroxietil-, hidroxipropil- e hidroxipropilmetil-celulosa. Alginatos apropiados son especialmente alginatos de metal alcalino y de preferencia alginato sódico.

En la impresión de material de fibra se aplica la pasta de impresión directamente al material de fibra sobre la totalidad de la superficie o en lugares, ventajosamente utilizando máquinas de impresión de diseño convencional, por ejemplo máquinas de impresión calcográfica, máquinas de impresión de estarcido giratorio, máquinas de impresión por rodillo y máquinas de impresión de estarcido plano.

ES 2 315 554 T3

En una modalidad interesante del procedimiento de conformidad con el invento el material de fibra textil se imprime mediante el procedimiento de impresión de transferencia o termoimpresión. En este procedimiento se imprime primero un material portador, por ejemplo una banda continua de papel y luego, en una etapa ulterior, la impresión se transfiere del material portador al material de fibra textil. Los procesos de impresión por transferencia o termoimpresión son conocidos por el experto en el arte, por ejemplo por N.L. Moore, J. Soc. Dyers and Colourists, 09/1974, páginas 318 a 325.

El material de fibra, después de imprimirse, se seca ventajosamente, de preferencia a temperatura de 80 a 120°C.

La fijación de la impresión puede llevarse a cabo luego, por ejemplo, mediante un tratamiento térmico, que se lleva a cabo de preferencia a una temperatura de 120 a 190°C. La fijación tiene lugar, de preferencia de 1 a 8 minutos en este caso.

Sin embargo la fijación puede también llevarse a cabo con radiación ionizante o mediante irradiación con luz UV.

Cuando se utiliza radiación ultravioleta se requiere generalmente la presencia de un fotoiniciador. El fotoiniciador absorbe la radiación con el fin de producir radicales libres que inician la polimerización. Fotoiniciadores apropiados son conocidos por el experto en el arte.

Después de la fijación el material de fibra teñido o impreso puede, si se desea, ser lavado y secado en la forma usual.

El procedimiento de conformidad con el invento es apropiado para teñir o imprimir materiales de fibra muy diversos, tal como lana, seda, celulosa, poliacrilonitrilo, poliamida, aramida, poliolefinas, por ejemplo polietileno o polipropileno, poliésteres o poliuretano.

Se da preferencia materiales de fibra que contienen celulosa. Materiales de fibra apropiados que contienen celulosa son materiales que están constituidos total o parcialmente por celulosa. Ejemplos son materiales de fibra natural, tal como algodón, lino o cáñamo, materiales de fibra regenerada, tal como, por ejemplo, viscosa, rayón polinósico o cupramónico. También apropiados son materiales de fibra mixta conteniendo celulosa, o sea, mezclas de celulosa y otras fibras, especialmente materiales de fibra de algodón/poliéster.

Se utiliza principalmente tejidos, géneros de punto o bandas de estas fibras.

Utilizando el procedimiento de conformidad con el invento es posible obtener textiles cuyo color cambia en dependencia del ángulo de visión ("flop effect"). En particular los pigmentos de brillo que no tienen el recubrimiento de TiO_2 , que consisten solo de silicio y oxígeno, son, en virtud de que están libres de metales, pesados, relevantemente apropiados para aplicaciones textiles.

Las coloraciones e impresiones obtenibles con el procedimiento de conformidad con el invento se distinguen especialmente por una saturación extremadamente alta y elevada goniocromaticidad. Tienen también buenas propiedades de solidez general tal como, por ejemplo, buena solidez a la luz, buena solidez a la humectación, tal como solidez al lavado, agua, agua de mar, tinción cruzada y transpiración, buena solidez al color, solidez al frote, solidez al planchado y solidez al plisado.

Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar el invento sin limitar su alcance. A menos que se indique de otro modo las temperaturas se dan en grados Celsius, las partes son partes en peso y los porcentajes son porcentajes en peso. La relación entre partes y peso y partes en volumen es la misma que entre kilos y litros.

Ejemplos de preparación 1a a 1e

Pigmentos de brillo A

Una capa de aproximadamente 50 nm de NaCl se deposita por vapor sobre un portador metálico en una cámara de vacío a una presión inferior a aproximadamente 10^{-2} Pa. Luego, a la misma presión, se deposita por vapor sucesivamente los materiales siguientes: Si, SiO y Si, con lo que se produce sobre la cinta de metal un film que tiene la estructura de capa $\text{SiO}_x/\text{SiO}_y/\text{SiO}_x$. El agente de separación se disuelve luego en agua, después de lo cual hojuelas se desprenden del sustrato. A presión atmosférica se concentra la suspensión resultante por filtración y se lava varias veces con agua desionizada con el fin de separar iones de Na^+ y Cl^- que están presentes. Esto es seguido de las etapas de secado y, cuando sea aplicable, calentamiento de las estructuras de SiO_x de plano paralelo en forma de material suelto a 200°C durante dos horas en un horno a través del cual se hace pasar aire calentado a 200°C. Con el calentamiento de las plaquetas se forma sobre la superficie una capa de SiO_2 aproximadamente de 20 nm de espesor, sobre la capa de SiO_x . Después de enfriamiento, se lleva a cabo la trituration y calibrado mediante tamizado al aire.

ES 2 315 554 T3

De conformidad con el procedimiento descrito antes se obtienen los productos expuestos en la tabla 1 siguiente:

Ej.	SiO _{0,2} [nm]	SiO ² [nm]	SiO _{0,2} [nm]	Color	Cambio de color
1a	45	160	45	naranja mate	de naranja mate a amarillo verdoso mate
1b	45	240	45	azul-verdoso mate	de azul-verdoso mate a violeta mate
1c	45	260	45	azul-verdoso brillante	de azul-verdoso bri- llante a violeta brillante
1d	45	280	45	verde brillante	de verde brillante a violeta
1e	45	440	45	amarillo-verdo- so brillante	de amarillo-verdoso brillante a verde brillante

Los pigmentos obtenidos de conformidad con el Ejemplo 1 de preparación exhiben un cambio de color cuando se cambia el ángulo de visión.

Preparación de los ejemplos 2a a 2k

Pigmentos de brillo B

2a) Un crisol de grafito conteniendo gránulos de silicio (pureza del 95% en peso de Si) y uno conteniendo cloruro de sodio se disponen como materiales para ser depositados por vapor en una cámara de deposición de vapor de vacío que tiene un tambor de aluminio giratorio como el objetivo. A una presión de aproximadamente 0,1 Pa, se deposita primero por vapor 100 nm de cloruro sódico y luego, en el curso de 100 segundos, 100 nm de silicio en forma de un compuesto de baja oxidación (por reacción con algo del oxígeno que está presente). El tambor de aluminio recubierto se sumerge en agua; el producto, que se fragmenta en partículas, se recupera por filtración, se lava con agua y se seca en el aire a 150°C. Se obtiene un polvo verde brillante con un efecto goniocromático.

2b) El procedimiento es análogo al ejemplo 2a, pero se deposita por vapor 120 nm de silicio en forma de un compuesto de baja oxidación. Se obtiene un polvo naranja-rojizo brillante que tiene un efecto goniocromático.

2c) El procedimiento es análogo al ejemplo 2a, pero se deposita por vapor 125 nm de silicio en forma de un compuesto de baja oxidación. Se obtiene un polvo rojo brillante que tiene un efecto goniocromático.

2d) El procedimiento es análogo al ejemplo 2a, pero se deposita por vapor 130 nm de silicio en forma de un compuesto de baja oxidación. Se obtiene un polvo púrpura brillante que tiene un efecto goniocromático.

2e) El procedimiento es análogo al ejemplo 2a, pero se deposita por vapor primero 100 nm de cloruro sódico y luego 25 nm de monóxido de silicio, 90 nm de silicio en forma de un compuesto de baja oxidación y de nuevo 25 nm de monóxido de silicio. Se lleva a cabo subsiguientemente el calentamiento en aire a 250°C durante 1 hora, convirtiéndose la capa externa en dióxido de silicio y aumentando al mismo tiempo el espesor. Se obtiene un polvo púrpura brillante que tiene un fuerte efecto goniocromático.

ES 2 315 554 T3

2f) El procedimiento es análogo al ejemplo 2e, pero se deposita por vapor primero 100 nm de cloruro sódico y luego 50 nm de TiO_2 , 25 nm de dióxido de silicio, 50 nm de silicio en forma de un compuesto de baja oxidación, 25 nm de dióxido de silicio y 50 nm de TiO_2 . Se obtiene un polvo violeta brillante que tiene un fuerte efecto goniocromático.

2g) El procedimiento es análogo al ejemplo 2e, pero se deposita por vapor primero 100 nm de cloruro sódico y luego 50 nm de TiO_2 , 50 nm de dióxido de silicio, 50 nm de silicio en forma de un compuesto de baja oxidación, 50 nm de dióxido de silicio y 50 nm de TiO_2 . Se obtiene un polvo azul que tiene un fuerte efecto goniocromático.

2h) El procedimiento es análogo al ejemplo 2e, pero se deposita por vapor primero 100 nm de cloruro sódico y luego 50 nm de TiO_2 , 100 nm de dióxido de silicio, 50 nm de silicio en forma de un compuesto de baja oxidación, 100 nm de dióxido de silicio y 50 nm de TiO_2 . Se obtiene un polvo amarillo verdoso que tiene alta saturación de color y tiene un fuerte efecto goniocromático.

2i) El procedimiento es análogo al ejemplo 2e, pero se deposita por vapor primero 100 nm de TiO_2 , 100 nm de dióxido de silicio, 100 nm de silicio en forma de un compuesto de baja oxidación, 100 nm de dióxido de silicio, 100 nm de dióxido de silicio y 100 nm de TiO_2 . Se obtiene un polvo rojo violeta que tiene un fuerte efecto goniocromático.

2j) El procedimiento es análogo al ejemplo 2e, pero se deposita por vapor primero 100 nm de cloruro sódico y luego 100 nm de TiO_2 , 50 nm de dióxido de silicio, 100 nm de silicio en forma de un compuesto de baja oxidación, 50 nm de dióxido de silicio y 100 nm de TiO_2 . Se obtiene un polvo naranja que tiene un fuerte efecto goniocromático.

2k) El procedimiento es análogo al ejemplo 2e, pero se deposita por vapor primero 100 nm de cloruro sódico y luego 100 nm de TiO_2 , 25 nm de dióxido de silicio, 100 nm de silicio en forma de un compuesto de baja oxidación, 25 nm de dióxido de silicio y 100 nm de TiO_2 . Se obtiene un polvo amarillo que tiene un fuerte efecto goniocromático.

Ejemplo 1

Se prepara un espesante de stock mediante la mezcla de los componentes siguientes:

600 partes de agua

5 partes de agente desaireante (Lyoprint® AP)*

5 partes de amoníaco (25% ig)

100 partes de ligante a base de acrilato (Alcoprint® PB-HC)*

14 partes de espesante (Alcoprint® PTP)*

* productos de Ciba Specialty Chemicals

El espesante se homogeniza en la mezcla por medio de un agitador de alta velocidad.

La viscosidad del espesante de stock antes citado es aproximadamente 14.000 mPas \pm 10% (Brookfield RVT, 25°C, 20 rev/min, eje 5).

Se produce una pasta de impresión incorporando 0,8 parte del pigmento de brillo del ejemplo de preparación 1a en 99,2 partes del espesante de stock antes citado.

Se imprime tejido de algodón con la pasta de impresión sobre una máquina de impresión de estarcido plano Zimmer (estarcido 64, rasqueta 12 mm, p = 6, v = 3). La impresión se seca a 120°C durante 2 minutos y luego se fija a 150°C durante 5 minutos. Se obtiene una impresión que tiene fuerte efecto goniocromático de naranja mate a amarillo verdoso mate y buena solidez a la humectación y luz.

Ejemplos 2 a 5

El procedimiento es el mismo que en el ejemplo 1, a excepción de que, en lugar de la cantidad de pigmento de brillo A aquí dado, se utiliza una cantidad idéntica de uno de los pigmentos de brillo A dada en la Tabla 2 siguiente, produciendo asimismo impresiones con un fuerte efecto goniocromático y buena solidez a la humectación y luz.

ES 2 315 554 T3

TABLA 2

5	Ej.	Pigmento de bri-	Color
		<u>llo A del ej.1b</u>	
10	2	1b	de azul-verdoso mate a violeta mate
15	3	1c	de azul verdoso brillante a violeta brillante
20	4	1d	verde brillante a violeta
	5	1e	amarillo verdoso brillante a verde brillante

Ejemplos 6 a 16

El procedimiento es el mismo que en el ejemplo 1, a excepción de que, en lugar de la cantidad de pigmento A brillante dada aquí se utiliza una cantidad idéntica de uno de los pigmentos B brillantes de los Ejemplos de Preparación 1a, 2b, 2c, 2d, 2e, 2f, 2g, 2h, 2i, 2j y 2k, produciendo asimismo impresiones con un fuerte efecto goniocromático y buena solidez de la humectación y luz.

Ejemplo 17

Se prepara una solución de stock mezclando los componentes siguientes:

- 676 partes de agua
- 10 partes de desespumante (DF-66 25%)
- 5 partes de dispersante (Albegal® A)*
- 10 partes de espesante (Irgapadol® MP)*
- 100 partes de ligante (Irgaphor® SPD-B)*
- 9 partes de ablandador de tejido (Avivan® MS)*

* productos de Ciba Specialty Chemicals

Se impregna un tejido de algodón con una composición tintórea que comprende 80 partes de la solución de stock antes citada, 0,8 parte del pigmento de brillo del Ejemplo de Preparación 1a y 19,2 partes de agua. El tejido impregnado se seca y fija entre 140 y 170°C durante 2 a 5 minutos. Alternativamente el secado y fijación puede también llevarse a cabo a 185°C durante 1 minuto. Se obtiene una coloración que tiene un fuerte efecto goniocromático de naranja mate a amarillo verdoso mate y buena solidez a la humectación y luz.

Ejemplos 18 a 32

El procedimiento es el mismo que en el ejemplo 17, a excepción de que, en lugar de la cantidad de pigmento de brillo del Ejemplo de Preparación 1a dado aquí, se utiliza una cantidad idéntica de uno de los pigmentos de brillo de los Ejemplos de Preparación 1b, 1c, 1e, 2a, 2b, 2c, 2d, 2e, 2f, 2g, 2h, 2i, 2j y 2k, produciendo asimismo coloraciones que tienen un fuerte efecto goniocromático y buena solidez a la humectación y luz.

ES 2 315 554 T3

Ejemplo 33

Se prepara una solución de stock mezclando los componentes siguientes:

- 5 643 partes de agua
- 10 partes de desespumante (DF-66 25%)
- 10 25 partes de espesante (Irgapadol® MP)*
- 60 partes de ablandador (Avivan® MS)*
- 15 2 partes de agente humectante (Cibaflow® PAD)*
- 20 partes de ligante (Cibatex® EM)*
- 20 40 partes de ligante (Dicrylan® AM)*

* productos de Ciba Specialty Chemicals

- 25 Se impregna un tejido de algodón con una composición tintórea que comprende 80 partes de la solución de stock antes citada, 0,8 parte del pigmento de brillo del Ejemplo de Preparación 1a y 19,2 partes de agua. El tejido impregnado se seca y fija entre 140 y 170°C durante 2 a 5 minutos. Alternativamente el secado y fijación puede también llevarse a cabo a 185°C durante 1 minuto. Se obtiene una coloración que tiene un fuerte efecto goniocromático de naranja mate a amarillo verdoso mate y buena solidez a la humectación y luz.

30 Ejemplos 34 a 48

- 35 El procedimiento es el mismo que en el ejemplo 33, a excepción de que, en lugar de la cantidad de pigmento de brillo del Ejemplo de Preparación 1a, se utiliza una cantidad idéntica de uno de los pigmentos de brillo de los Ejemplos de Preparación 1b, 1c, 1e, 2a, 2b, 2c, 2d, 2e, 2f, 2g, 2h, 2i, 2j y 2k, produciendo asimismo coloraciones que tienen un fuerte efecto goniocromático y buena solidez a la humectación y luz.

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la tinción o impresión de materiales de fibra textil, en donde se utiliza un pigmento de brillo A o B que comprende
 - A(a) un núcleo constituido por un material sustancialmente transparente elegido entre SiO_y en donde y es de 0,95 a 1,8 y SiO_2 o material reflectante metálicamente y
 - 10 A(b) por lo menos un recubrimiento sustancialmente constituido por uno o mas óxidos de silicio en donde la relación molar de oxígeno frente a silicio es de media de 0,03 a 0,95, o
 - B(a) un núcleo constituido sustancialmente por uno o mas óxidos de silicio en donde la relación molar de oxígeno frente a silicio es de media de 0,03 a 0,95.
- 15 2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el núcleo A(a) de pigmento de brillo A se elige entre Ag, Al, Au, Cu, Cr, Ge, Mo, Ni, Si, Ti, Zn, sus aleaciones, grafito, Fe_2O_3 y MoS_2 , de preferencia Al.
- 20 3. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el pigmento de brillo A tiene la estructura de capa siguiente: $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_y/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ o $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, en donde x es de 0,03 a 0,95 e y es de 0,95 a 1,8.
- 25 4. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 3, en donde el pigmento de brillo A tiene la estructura de capa siguiente: $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_y/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ o $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, en donde x es de 0,03 a 0,95 e y es de 0,95 a 1,8, el núcleo es una plaqueta que tiene un diámetro medio de 1 a $50\ \mu\text{m}$ y un espesor de 20 a 500 nm, el espesor de la capa de SiO_x es de 5 a 200 nm, el espesor de la capa de SiO_y o SiO_2 es de 1 a 200 nm, y el espesor de la capa TiO_2 es de 1 a 180 nm.
- 30 5. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el núcleo B(a) del pigmento de brillo B tiene un espesor de 20 a 350 nm.
- 35 6. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o la reivindicación 5, en donde se aplica al núcleo B (a) del pigmento de brillo B una capa B(b) que tiene un espesor de 0 a 500 nm, que comprende de 17 a 51 átomo % de silicio enlazado a mas del 95 átomo % de oxígeno, basado en 100 átomo % de silicio.
- 40 7. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o la reivindicación 5, en donde se aplica al núcleo B(a) del pigmento de brillo B una capa B(c) que tiene un espesor de 0 a 300 nm, que tiene una transparencia de 50 a 100% y un índice refractivo complejo $\eta + i\kappa$ que satisface la condición $\sqrt{\eta^2 + \kappa^2} \geq 1,5$ a la longitud de onda de la reflexión visible máxima de las partículas, y que está constituido sustancialmente por carbón, un compuesto orgánico, un metal, un dieléctrico o una mezcla respectiva.
- 45 8. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, 5 o y 6, en donde se aplica a la capa B(b) del pigmento de brillo B una capa B(c) que tiene un espesor de 0 a 300 nm, que tiene una transparencia de 50 a 100% y un índice refractivo complejo $\eta + i\kappa$ que satisface la condición $\sqrt{\eta^2 + \kappa^2} \geq 1,5$ a la longitud de onda de la reflexión visible máxima de las partículas, y que está constituido sustancialmente por carbón, un compuesto orgánico, un metal, un dieléctrico o una mezcla respectiva.
- 50 9. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde se imprime el material de fibra textil.
- 55 10. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde se imprime el material de fibra textil mediante el procedimiento de impresión por transferencia o termoimpresión.