



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0614494-2 A2**

(22) Data de Depósito: 26/07/2006  
(43) Data da Publicação: 29/03/2011  
(RPI 2099)



\* B R P I 0 6 1 4 4 9 4 A 2 \*

(51) *Int.Cl.:*  
C09D 5/36  
C09D 7/12

(54) Título: **SISTEMA DE PIGMENTOS DE INTERFERÊNCIA**

(30) Prioridade Unionista: 03/08/2005 DE 10 2005 037 095.0

(73) Titular(es): MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT  
BESCHRANKTER HAFTUNG

(72) Inventor(es): Adalbert Huber, Michael Roesler

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemsen, Bigler &  
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006007344 de 26/07/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007054144de 18/05/2007

(57) Resumo: SISTEMA DE PIGMENTOS DE INTERFERÊNCIA. A presente invenção refere-se a um sistema compreendendo  $N \leq 3$  pigmentos de interferência, que é distinguido pelo fato de que ele tem uma faixa de cor máxima através da especificação dos ângulos de pigmento ótimos  $h_u \sim v^j$  ( $1=1$  a  $N$ ) no sistema CIELUV.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**SISTEMA DE PIGMENTOS DE INTERFERÊNCIA**".

A presente invenção refere-se a um sistema compreendendo N pigmentos de interferência, que é distinguido pelo fato de que, para qualquer  
5 dado número N, os ângulos de matiz  $h_{u,v}^i$  ( $i = 1$  a N, onde  $N \geq 3$ ) maximizam a faixa de cor do sistema. O sistema compreende uma faixa de pigmentos de interferência de resistência à coloração alta, e suas misturas.

Pigmentos de brilho ou efeito são empregados em muitas áreas de indústria, em particular na área de tintas e revestimentos industriais e au-  
10 tomotivos, revestimento decorativo, em plástico, em tintas, tintas de impressão e em formulações cosméticas.

Uma vez que poder de encobrimento, brilho e cor geralmente não podem ser conseguidos por meio de um único pigmento na formulação, pigmentos são freqüentemente misturados uns com os outros. O número de  
15 respectivas cores independentes a ser conseguido por pigmentos de interferência é geralmente inadequado nas formulações, significando que misturas têm que ser preparadas a partir de pigmentos comercialmente disponíveis a fim de satisfazer às necessidades de designers para o número maior possível de cores diferentes. Por razões econômicas, no entanto, é necessário  
20 lidar com o mínimo de pigmentos possível. Há então uma demanda quanto a pigmentos de efeito que sejam de uma natureza tal que o máximo de cores pode ser misturado a partir deles, onde o número de tipos de pigmento diferentes necessário para este propósito deve ser pequeno.

Caracterização metrológica das cores de pigmentos de efeito  
25 para garantia de qualidade ou a fim de estimar as possibilidades colorísticas em mistura com outros componentes típicos de uma formulação de revestimento de superfície é realizada de acordo com a técnica anterior por meio de gonioespectrômetros em amostras preparadas de pigmentos de efeito. Os espectros resultantes são então convertidos, com referência à condição  
30 de referência estabelecidas em padrões (natureza da fonte de luz, natureza do observador, etc.), em coordenadas de cor X, Y, Z ou x, y, Y ou  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , que podem ser utilizadas ambos para avaliação do comportamento de cor

dependente do ângulo de um pigmento de efeito e também para avaliação das diferenças entre dois ou mais pigmentos de efeito. Na área dos revestimentos de superfície e indústria de tintas, o sistema de cor CIE L\*a\*b\* é preferido aqui, com a conversão de x, y, Y em L\*a\*b\* sendo estabelecida no padrão DIN com DIN 5033. Como consequência desta conversão não-linear a propriedade de aditividade de cores claras, que está ainda presente no sistema x, y, Y, não se aplica mais ao sistema L\*a\*b\*. No entanto, uma vez que os pigmentos de efeito transparente considerados aqui "misturam uns com os outros como cores claras" (mistura aditiva), o sistema L\*a\*b\* não é adequado para as presentes tarefas de otimização. No entanto, um sistema coordenado de cor que é adequado para este propósito existe, com as coordenadas de cor u', v' e Y, que

- a) retêm a linearidade da mistura de cor aditiva do sistema x, y, Y e
- b) têm equidistância percebida aperfeiçoada de diferenças de cor comparado com x, y, Y.

Um ângulo de matiz u'v' pode então ser definido analogamente ao sistema x, y como

$$h_{u'v'} = \arctan \left( \frac{v' - v'_n}{u' - u'_n} \right),$$

onde  $u'_n$  e  $v'_n$  são as coordenadas de cor do ponto acromático.

A saturação  $S_{u'v'}$  é proporcional aqui à métrica Cartesiana

$$S_{u'v'} = 13 \sqrt{(u' - u'_n)^2 + (v' - v'_n)^2},$$

analogamente ao espaço de cor CIE L\*a\*b\*.

O objeto da presente invenção é então encontrar pigmentos de interferência cujas misturas tenham a maior faixa de cores possível no plano u', v' do espaço de cor u', v', Y no sistema CIELUV. Ao escolher e preparar pigmentos de interferência coloridos tendo cores precisamente definidas, o objetivo é atingir a faixa de cor máxima para um dado sistema compreendendo N pigmentos de interferência. A fim de obter uma impressão de cor adequada, é um pré-requisito que o valor  $\delta = S_{u'v'} / 13$  dos pigmentos individuais atinja pelo menos 0,05, de preferência exceda 0,15.

Surpreendentemente, foi agora constatado que um sistema consistindo em  $N$  pigmentos de interferência tendo ângulos de matiz definidos  $h_{u,v}^i$  ( $i = 1$  a  $N$ , onde  $N \geq 3$ ) resulta na faixa de cor maior possível que não pode ser formada de modo algum a partir de  $N$  pigmentos de interferência.

5 Um "estojo de construção" de pigmentos de interferência está então presente cuja mistura mútua em composição variável permite a produção de todas as cores individuais que são possíveis em um espaço de cor definido por este "estojo de construção".

10 A invenção refere-se então a um sistema compreendendo  $N \geq 3$  pigmentos de interferência, caracterizado pelo fato de que ele tem uma faixa de cor máxima e os ângulos de matiz ótimos  $h_{u,v}^i$  ( $i = 1$  a  $N$ ) para este propósito, com uma tolerância de  $\pm 2^\circ$  no sistema CIELUV, em uma  $C_{u,v}$  de  $\geq 0,05$  dos pigmentos individuais.

15 A invenção refere-se também a pigmentos de interferência coloridos de resistência à coloração alta tendo ângulos de matiz e croma definidos como constituintes do sistema compreendendo  $N$  pigmentos de interferência.

20 A faixa de uma seleção definida de mais de dois pigmentos de efeito é a faixa de coordenadas de cor que pode ser conseguida através da mistura aditiva desses pigmentos de interferência em uma camada de revestimento de superfície para uma dada iluminação (ângulo, iluminação, abertura) e detecção (ângulo, abertura). Uma vez que a faixa é usada aqui como uma área poligonal no plano  $u'v'$  do sistema  $u'v'Y$ , nenhuma mudança acontece na faixa de cor (em contraste com a faixa  $a^*b^*$ ) quando da variação das espessuras da camada de revestimento  $d$  e/ou da concentração da massa do pigmento (PMC) dos pigmentos de efeito na faixa especificada pela prática ( $d < 50 \mu\text{m}$  e  $\text{PMC} < 30\%$ ). As coordenadas de cor de todas as camadas de revestimento pigmentadas com efeito são medidas com uma das geometrias providas por colorimetria goniométrica convencional.

30 A geometria de  $45^\circ/120^\circ$  usada aqui para medição da composição espectral da luz refletida é então preferida uma vez que ela entra ambos no conjunto de geometrias de medição de acordo com ASTM E2194 e DIN

6175-2 e até este ponto de preferência para metálicos, e também para o conjunto de geometrias de medição de cor de acordo com ASTM WK 1164 abril de 2006 e até este ponto de preferência para pigmentos de interferência. Ela é implementada em todos os colorímetros multiângulo disponíveis até agora para a medição de amostras de cor planares.

Para simplificação, mas sem restrição de generalidade, amostras de cor aqui pretendem sempre significar aquelas onde a concentração de massa do pigmento de 16,3%<sub>m</sub>, uma espessura de massa do revestimento de base de 15  $\mu\text{m}$  e aplicação pneumática ambos do revestimento de base e também do revestimento transparente de cobertura são usadas.

Todas as localizações de cor de pigmentos de efeito que satisfazem às condições que seguem: índice-refrativo-alto, óxido de metal transparente/substrato transparente/óxido de metal de índice-refrativo-alto, estão em espiral, mas cruzando curvas em torno do ponto acromático no sistema  $u',v'$ . O envelope convexo deste conjunto de curva  $E(u',v')$  caracteriza a quantidade dos pigmentos de efeito mais cromáticos que são potencialmente possíveis para cada ângulo de matiz existente. Cada mistura de pigmentos de efeito (que se encontram em  $E(u',v')$ ) pode apenas dar origem a localizações de cor que estão nas linhas conectando esses dois pigmentos de efeito, e  $E(u',v')$  é então substituída pelo teor de área do polígono  $P(u^i, v^i)$  com o qual  $N = 3$  a  $i$ .

A curva  $E(u',v')$  "gira no sentido anti-horário" em transição de ângulos de visão inclinados para planos para geometrias de medição tendo a mesma separação angular da especular. Ela se ajusta em torno do ponto acromático em transição de ângulos de visão próximo do especular para ângulos de visão distantes do especular se a direção de iluminação permanecer constante.

Foi agora constatado, no entanto, que o formato da curva  $E(u',v')$  permanece substancialmente constante para todas as geometrias medidas, de modo que os pigmentos que têm ângulos de matiz  $h_{u',v'}$  ótimos, isto é, os que maximizam a matiz  $u',v'$  em, por exemplo,  $45^\circ/120^\circ$  [de acordo com o sistema de notação na proposta do padrão ASTM 'Practice for Multiangle

Color Measurement of Materials Colored with Interference Pigments', 2004] são também aqueles que dão origem à faixa máxima em uma outra geometria de medição, mas agora com ângulos de matiz diferentes.

A curva  $E(u',v')$  para as presentes estruturas multicamada (índice refrativo alto, óxido de metal transparente (MeO)/substrato transparente/índice-refrativo-alvo, óxido de metal transparente) tendo variâncias de espessuras de camada do substrato  $> 100$  nm pode ser teoricamente derivada com precisão adequada ( $\Delta E < 1$ ) das curvas de interferência do sistema de camada única. Fórmulas correspondentes são conhecidas da literatura relevante (por exemplo, de Vasicek, A., *Optics of Thin Films*, 1960, North Holland Pub. Comp., Amsterdam).

Em sistemas particulados tendo propriedades de interferência variáveis de partícula de pigmento de efeito para partícula de pigmento de efeito, e orientações diferentes das partículas de pigmento de efeito, a  $C_{uv}$  de croma uv da estrutura de camada ideal que se estendeu para o infinito geralmente não é conseguida, embora o formato da curva  $E(u',v')$ , como pode ser monitorado com referência a curvas de revestimento de pigmento práticas, permaneça constante. Para revestimentos de dióxido de titânio depositados da fase líquida em mica, a curva  $E(u, v')$  mostrada na Figura 1 é determinada como curva limite teórica e prática (envelope) de uma maneira representativa para todos os sistemas: MeO/substrato transparente tendo desvios padrão de espessura de camada  $> 100$  nm/MeO. Todas as localizações de cor  $u'v'$  determinadas de amostras de pigmentos de interferência com qualquer ajuste desejado da espessura óptica do óxido de metal em revestimentos (medido na geometria de medição de  $45^\circ/120^\circ$  em um substrato absorvente) podem então ser encontradas dentro da curva  $E(u',v')$  ou uma curva congruente tendo croma uv reduzido.

O formato da curva envelope  $E(u',v')$  (vide Figura 1) é a base de um procedimento de otimização para a seleção de "ângulos de corte" favoráveis de pigmentos de efeito  $h_{uv}^i$  ( $i=1$  para  $N$ , onde  $N \geq 3$ ).

Deste modo, é então possível posicionar um número  $N$  de pigmentos na curva envelope e então criar um sistema de pigmentos de interfe-

rência que satisfaz um dos critérios mencionados:

a) tem uma área  $u',v'$  máxima do polígono 2-dimensional dos pigmentos selecionados, ou

b) tem o volume  $u',v',Y$  máximo do poliedron 3-dimensional dos pigmentos selecionados.

Uma vez que o último critério não é independente das concentrações de uso do pigmento selecionado e das constantes de material dos pigmentos, uma otimização é realizada de acordo com a) onde o teor de área de todos os polígonos potencialmente possíveis  $P(u,i, v'i)$  correspondendo às frações de valor de cor  $u',v'$  da curva envelope  $E(u',v')$  (e então dos ângulos de matiz  $h_{u',v'}$ ) no sistema  $u',v'$  é numericamente maximizado, e para  $N=3$  a 8, os ângulos de matiz  $h_{u',v'}$  ótimos necessários para este propósito são determinados.

Deste modo, a coordenação  $u',v'$  das localizações de cor é obtida para pigmentos de interferência que, sozinhos ou através de mistura, facilitam o número máximo de cores com o número mínimo de pigmentos.

Pigmentos particularmente preferidos de acordo com a invenção têm as faixas de matiz que seguem (tom puro em preto, em geometria de medição de cor de  $45^\circ/120^\circ$  [de acordo com o sistema de notação na proposta do padrão ASTM 'Practice for Multiangle Color Measurement of Materials Colored with Interference Pigments', 2004], aplicação de pulverização pneumática):

Tabela 1:

	-127,3	> $h_{uv}$ >	-133,3
25	-112,2	> $h_{uv}$ >	-118,2
	-96,4	> $h_{uv}$ >	-102,4
	- 81,1	> $h_{uv}$ >	-87,1
	-67,4	> $h_{uv}$ >	-73,4
	-55,6	> $h_{uv}$ >	-61,6
30	-29,5	> $h_{uv}$ >	-35,5
	-9,8	> $h_{uv}$ >	-15,8
	-3,4	> $h_{uv}$ >	-9,4
	3,2	> $h_{uv}$ >	-2,8

	52,8	> h <sub>uv</sub> >	46,8
	67,7	> h <sub>uv</sub> >	61,7
	157,1	> h <sub>uv</sub> >	151,1
	163,6	> h <sub>uv</sub> >	157,6
5	169,8	> h <sub>uv</sub> >	163,8
	183,0	> h <sub>uv</sub> >	177,0

Em particular, pigmentos de interferência coloridos do ângulo de matiz e faixas de croma que seguem são preferidos para a preparação de misturas de pigmento compreendendo N pigmentos (onde  $\delta = S_{uv}/13 =$

$$10 \sqrt{(u'-u'_n)^2 + (v'-v'_n)^2}:$$

Tabela 2 :

	-127,3	> h <sub>uv</sub> >	-133,3	e	C <sub>uv</sub> > 0,05	para N = 6
	-112,2	> h <sub>uv</sub> >	-118,2	e	C <sub>uv</sub> > 0,14	para N = 4, 5, 7, 8
	-112,2	> h <sub>uv</sub> >	-116,6	e	C <sub>uv</sub> > 0,05	para N = 4, 5, 7, 8
15	-96,4	> h <sub>uv</sub> >	-102,4	e	C <sub>uv</sub> > 0,05	para N = 3, 6, 8
	-81,1	> h <sub>uv</sub> >	-87,1	e	C <sub>uv</sub> > 0,125	para N = 5, 7, 8
	-81,1	> h <sub>uv</sub> >	-86,7	e	C <sub>uv</sub> > 0,05	para N = 5, 7, 8
	-67,4	> h <sub>uv</sub> >	-73,4	e	C <sub>uv</sub> > 0,12	para N = 4, 6
	-67,4	> h <sub>uv</sub> >	-72,7	e	C <sub>uv</sub> > 0,05	para N = 4, 6
20	-55,6	> h <sub>uv</sub> >	-61,6	e	C <sub>uv</sub> > 0,05	para N = 7, 8
	-29,5	> h <sub>uv</sub> >	-35,5	e	C <sub>uv</sub> > 0,05	para N = 5
	-9,8	> h <sub>uv</sub> >	-15,8	e	C <sub>uv</sub> > 0,062	para N = 6
	-9,8	> h <sub>uv</sub> >	-12,7	e	C <sub>uv</sub> > 0,05	para N = 6
	-3,4	> h <sub>uv</sub> >	-9,4	e	C <sub>uv</sub> > 0,057	para N = 7, 8
25	-3,4	> h <sub>uv</sub> >	-7,8	e	C <sub>uv</sub> > 0,05	para N = 7, 8
	3,2	> h <sub>uv</sub> >	-2,8	e	C <sub>uv</sub> > 0,05	para N = 3
	52,8	> h <sub>uv</sub> >	46,8	e	C <sub>uv</sub> > 0,05	para N = 4
	67,7	> h <sub>uv</sub> >	61,7	e	C <sub>uv</sub> > 0,05	para N = 5, 6, 7, 8
	157,1	> h <sub>uv</sub> >	151,1	e	C <sub>uv</sub> > 0,076	para N = 7, 8
30	157,1	> h <sub>uv</sub> >	153,9	e	C <sub>uv</sub> > 0,05	para N = 7, 8
	163,6	> h <sub>uv</sub> >	157,6	e	C <sub>uv</sub> > 0,05	para N = 3, 4, 6
	169,8	> h <sub>uv</sub> >	163,8	e	C <sub>uv</sub> > 0,05	para N = 5
	183,0	> h <sub>uv</sub> >	177,0	e	C <sub>uv</sub> > 0,05	para N = 7, 8

3 a 20 pigmentos de interferência (N = 3-20) são de preferência  
35 selecionados como "corner points" de uma mistura. N é muito particularmen-

te de preferência 4-12, e em particular  $N = 5-8$ , onde os ângulos de matiz ótimos dependem naturalmente do número de pigmentos de interferência a serem selecionados.

5 Pigmentos adequados são, em particular, pigmentos de interface baseados em substratos transparente em forma de floco. Substratos preferidos são filossilicatos. Particularmente adequados são mica natural e/ou sintética, óxidos de alumínio em forma de floco, flocos de vidro, flocos de  $\text{SiO}_2$ , flocos de  $\text{TiO}_2$ , flocos livres de apoio sintético,  $\text{BiOCl}$  ou outros materiais comparáveis. Os flocos de vidro, flocos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e flocos de  $\text{SiO}_2$  podem ser  
10 também dopados.

É também possível empregar misturas de substratos diferentes ou misturas de substratos idênticos tendo tamanhos de partícula diferentes. Os substratos podem ser misturados uns com os outros sem qualquer razão em peso. Preferência é dada ao uso de misturas 10:1 a 1:10, em particular  
15 misturas 1:1. Preferência particular é dada a misturas de substrato consistindo em flocos de mica tendo tamanhos de partícula diferentes, em particular misturas de mica N ( $< 60 \mu\text{m}$ ) e mica F ( $< 25 \mu\text{m}$ ).

O tamanho de substratos de base não é crucial *per se* e pode ser combinado para a aplicação particular.

20 Em geral, os substratos em forma de floco têm uma espessura entre 0,05 e 5  $\mu\text{m}$ , em particular entre 0,1 e 1  $\mu\text{m}$ . O tamanho nas duas outras dimensões é geralmente entre 1 e 250  $\mu\text{m}$ , de preferência entre 2 e 200  $\mu\text{m}$  e em particular entre 5 e 60  $\mu\text{m}$ .

A espessura de pelo menos uma camada individual no substrato  
25 de base é essencial para as propriedades ópticas do pigmento. O pigmento deve ter pelo menos uma camada opticamente ativa, de preferência uma camada de índice-refrativo-alvo. Camadas de índice-refrativo-alto aqui pretendem significar todas as camadas que têm um índice refrativo de  $n > 1,8$ , de preferência  $n \geq 2,0$ .

30 A camada óptica consiste em preferência em  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  ou suas misturas ou combinações. A camada pode ser não-dopada ou dopada. Dopantes adequados são, por exemplo, metais alcalino-terrosos ou

seus compostos, em particular cálcio e magnésio. A proporção de dopagem é geralmente no máximo 5% em peso, com base na respectiva camada.

A camada óptica é particularmente de preferência uma camada incolor, em particular uma camada de  $\text{TiO}_2$ . O  $\text{TiO}_2$  aqui pode estar na modifi-  
5 cação de rutilo e na de anatásio, de preferência rutilo.

A espessura da camada opticamente ativa é de preferência 30 a 350 nm, em particular 50 a 250 nm.

Pigmentos de interferência particularmente preferidos são mencionados abaixo:

10 Floco de Mica +  $\text{TiO}_2$

Floco de Mica +  $\text{ZrO}_2$

Floco de  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$

Floco de  $\text{SiO}_2$  +  $\text{ZrO}_2$

Floco de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{TiO}_2$

15 Floco de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{ZrO}_2$

Floco de vidro +  $\text{TiO}_2$

Floco de vidro +  $\text{ZrO}_2$

Floco de vidro +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$

Pigmentos de interferência adequados são da mesma maneira  
20 pigmentos multicamadas contanto que eles tenham pelo menos uma e no máximo duas camadas opticamente ativas, idênticas. Preferência particular é dada a pigmentos multicamadas que têm uma seqüência de camada  $\text{TiO}_2$  -  $\text{SiO}_2$  (camada opticamente inativa) -  $\text{TiO}_2$ . Pigmentos deste tipo são conhecidos, por exemplo, da EP 0 882 099 B1. As camadas opticamente inativas  
25 são geralmente camadas de  $\text{SiO}_2$  e/ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tendo espessuras de camada de < 10 nm, de preferência < 5 nm. Ainda, os pigmentos podem também compreender camadas auxiliares adicionais acima ou abaixo da camada de interferência, por exemplo, para controle da rutilização, o crescimento de partícula ou para inibição da fotoatividade.

30 A preparação de pigmentos de interferência foi descrita muitas vezes na literatura e é conhecida da pessoa versada na técnica.

As camadas de óxido de metal são de preferência aplicadas a-

través de métodos químicos a úmido, sendo possível usar os métodos de revestimento químico a úmido desenvolvidos para a preparação de pigmentos perolados. Métodos deste tipo são descritos, por exemplo, nas DE 14 67 468, DE 19 59 988, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 25 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 343, DE 31 51 354, DE 31 51 355, DE 32 11 602, DE 32 35 017 ou em documentos de patente adicionais e outras publicações conhecidas da pessoa versada na técnica.

No caso de revestimento a úmido, as partículas de substrato são suspensas em água, e um ou mais sais de metal solúveis são adicionados em um pH que é adequado para hidrólise, que é selecionado de modo que os óxidos de metal ou hidratos de óxido de metal são precipitados diretamente sobre os flocos sem precipitações secundárias acontecendo. O pH é geralmente mantido constante através de adição medida simultânea de uma base ou ácido. Os pigmentos são subsequente separados, lavados e secos e opcionalmente calcinados, onde a temperatura de calcinação pode ser otimizada com relação ao revestimento presente em cada caso. Em geral, as temperaturas de calcinação estão entre 250 e 1000°C, de preferência entre 350 e 900°C. Se desejado, os pigmentos podem ser separados, secos e opcionalmente calcinados após aplicação de revestimentos individuais e então ressuspensos para precipitação das camadas adicionais.

Ainda, o revestimento pode ser também realizado através de revestimento de fase de gás em um reator de leito fluidizado, onde, por exemplo, os métodos propostos para a preparação de pigmentos perolados na EP 0 045 851 e EP 0 106 235 podem ser usados correspondentemente.

A cor dos pigmentos pode ser variada em amplos limites através de uma escolha diferente das quantidades de revestimento ou das camadas resultantes. O ajuste fino para um certo matiz pode ser conseguido além da pura escolha de quantidade através da aproximação da cor desejada sob controle visual ou de tecnologia de medição. A otimização de localização de cor ou croma dos pigmentos de interferência é realizada através da espessura das camadas precipitadas e através da escolha de parâmetros de precipi-

tação adequados. Métodos para este propósito são conhecidos da pessoa versada na técnica. Cromas maiores dos pigmentos de interferência podem ser também obtidos através das estruturas multicamadas descritas na EP 0 882 099.

5                   A fim de aumentar a estabilidade à luz, água e clima, é frequentemente aconselhável, dependendo da área de aplicação, submeter os pigmentos de interferência a pós-revestimento ou pós-tratamento. Pós-revestimentos ou pós-tratamentos adequados são, por exemplo, os métodos descritos na Patente Alemã 22 15 191, DE-A 31 51 354, DE-A 32 35 017,  
10 DE-A 33 34 598, DE 40 30 727 A1, EP 0 649 886 A2, WO 97/29059, WO 99/57204, U.S. 5.759.255. Este pós-revestimento aumenta mais a estabilidade química dos pigmentos ou simplifica o manuseamento do pigmento, em particular incorporação em vários meios. A fim de melhorar a capacidade umectante, dispersibilidade e/ou compatibilidade com os meios de aplicação,  
15 revestimentos funcionais de  $Al_2O_3$  ou  $ZrO_2$  ou misturas ou fases misturadas deles podem ser aplicados à superfície do pigmento. Ainda, pós-revestimentos orgânicos ou combinados orgânicos/inorgânicos são possíveis, por exemplo, com silanos, conforme descrito, por exemplo, na EP 0090259, EP 0 634 459, WO 99/57204, WO 96/32446, WO 99/57204,  
20 U.S. 5.759.255, U.S. 5.571.851, WO 01/92425 ou em J.J. Ponjeé, *Philips Technical Review*, Vol. 44, No. 3, 81 ff.e P.H. Harding J.C. Berg, *J. Adhesion Sci. Technol.* Vol. 11 No. 4, pp. 471-493.

O sistema de pigmento de acordo com a invenção pode ser preparado através de qualquer um dos processos mencionados assegurando  
25 que as camadas opticamente ativas tenham um dos ângulos de matiz da Tabela 1 ou 2 após a finalização do pigmento (isto é, após calcinação e modificação de superfície).

O sistema de pigmento ou mistura de acordo com a invenção é compatível com uma multiplicidade de sistemas de cor, de preferência da  
30 área de tintas, revestimentos e tintas para impressão. Para a preparação dos revestimentos de superfície, revestimentos em pó, tintas, tintas para impressão, uma multiplicidade de ligantes é adequada. Os ligantes podem ter uma

estrutura baseada em água ou baseada em solvente.

O sistema de pigmento de acordo com a invenção é ainda adequado para a preparação de composições de pigmento fluíveis e preparações secas. As composições de pigmento e preparações secas são distinguidas pelo fato de que elas compreendem o sistema de pigmento de acordo com a invenção, ligantes e opcionalmente um ou mais aditivos.

O pigmento de interferência de acordo com a invenção pode ser usado para a pigmentação de revestimentos de superfície, tintas para impressão, plásticos, revestimento agrícola, revestimento de semente, colorações de alimento, revestimento para botão, revestimentos de medicamento ou formulações cosméticas. A concentração da mistura de pigmento no sistema de aplicação a ser pigmentado é geralmente entre 0,1 e 70% em peso, de preferência entre 0,1 e 50% em peso e em particular entre 0,5 e 10% em peso, com base no teor de sólidos total do sistema. Ela é geralmente dependendo da aplicação específica.

No setor de tintas, em particular em tintas automotivas ou no setor de tintas de acabamento automotivo, o sistema de pigmento de acordo com a invenção é empregado, incluindo acabamentos de 3 camadas, em quantidades de 0,1-10% em peso, de preferência 1 a 3% em peso.

Não é necessário dizer que o sistema de pigmento de acordo com a invenção pode também ser vantajosamente empregado para os vários propósitos de aplicação em uma mistura com corantes orgânicos, pigmentos orgânicos ou outros pigmentos, tal como, por exemplo, pigmentos transparentes e brancos opacos, coloridos e pretos. O sistema pode ser misturado com esses pigmentos e cargas comercialmente disponíveis em qualquer razão em peso.

A invenção refere-se também a formulações compreendendo o sistema de pigmento de acordo com a invenção.

Modalidades adicionais da presente invenção são reveladas pelos exemplos e reivindicações.

Os exemplos que seguem pretendem explicar a invenção, mas sem limitá-la.

## Exemplos

### Preparação dos pigmentos de interferência

#### Exemplo 1: Pigmento de camada única

60 ml de uma solução aquosa de 3 g de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  e 10 ml  
5 de ácido clorídrico concentrado são adicionados durante o curso de uma  
hora a 75°C a uma suspensão de 100 g de mica moída e classificada tendo  
um tamanho de partícula de 10-60  $\mu\text{m}$  em 2 l de água, durante o que um pH  
de 1,8 é mantido através da adição simultânea de solução de hidróxido de  
sódio diluída. Uma solução aquosa a 20% em peso de  $\text{TiCl}_4$  é subsequen-  
10 temente adicionada, durante o que um pH de 1,6 é mantido usando solução  
de hidróxido de sódio diluída.

Após uma cor de interferência verde ser sido obtida, a mistura é  
agitada por cerca de mais meia hora, o pigmento é separado, lavado com  
água até livre de sal, seco e calcinado a 850°C por 30 minutos.

15 Pigmentos de interferência coloridos adicionais podem ser pre-  
parados através deste método aproximando pontos de corte definidos atra-  
vés da quantidade precipitada de  $\text{TiO}_2$ .

#### Exemplo 2: Pigmento multicamada tendo uma camada opticamente inativa

100 g de mica tendo um tamanho de partícula de 10-60  $\mu\text{m}$  são  
20 suspensos em 2 l de água desmineralizada. A suspensão, aquecida para  
75°C, é ajustada para pH 1,8 usando ácido clorídrico diluído. Um revesti-  
mento de  $\text{SnO}_2$  é subsequenteiramente aplicado através da adição de 3,3  
ml/min de solução de  $\text{SnCl}_4$  (preparada a partir de 2,2 g de  $\text{SnCl}_4$ ) e 0,75 g  
de ácido clorídrico concentrado em 100 ml de água desmineralizada). Duran-  
25 te esta adição, o pH é mantido constante usando solução de hidróxido de  
sódio a 32%. A mistura é subsequenteiramente agitada por mais 15 minutos e  
uma solução de  $\text{TiCl}_4$  (400 g de  $\text{TiCl}_4/\text{l}$ ) é adicionada em pH = 1,8 e 75°C,  
durante o que o pH é mantido constante usando solução de hidróxido de  
sódio a 32%. Após o ponto final verde de segunda ordem ser atingido, a o-  
30 peração do revestimento é interrompida, a mistura é agitada por mais 15  
minutos, o pH é ajustado para 8,0 usando solução de hidróxido de sódio dilu-  
ída e a mistura é agitada por mais 10 minutos.

O revestimento com  $\text{SiO}_2$  é subsequente realizado através da adição de 3 ml/min de solução de silicato de sódio (preparada a partir de 7,3 g de silicato de sódio compreendendo 27% de  $\text{SiO}_2$  e 80 ml de água desmineralizada) sem compensação do pH. Após o término, a mistura é agitada por mais 15 minutos, o pH é reajustado para 1,8 usando ácido clorídrico diluído e a segunda camada de  $\text{TiO}_2$  é precipitada através da adição de solução de  $\text{SnCl}_4$  e  $\text{TiCl}_4$ , conforme acima descrito. Após o ponto final comparativo verde de terceira ordem ter sido atingido, a operação de revestimento é terminada, a mistura é agitada por mais 15 minutos e o pigmento é subsequente filtrado com sucção, lavado, seco e calcinado a  $850^\circ\text{C}$  por 30 minutos.

O pigmento multicamada obtido tem uma cor de interferência intensamente verde.

Exemplo 3: Preparação de um sistema compreendendo pigmentos de interferência (onde  $N=3$ ) tendo uma faixa de cor maximizada através da escolha dos ângulos de matiz de pigmento  $h_{uv}$  ótimos

Um pigmento de interferência que corresponde ao  $h_{uv}$  requerido na região de ângulo de matiz vermelho, azul e verde é preparado de acordo com cada um dos Exemplos de Preparação 1 e 2 [precipitação química a úmido de rutilo em mica]. Uma película de revestimento compreendendo cerca de 16m% deste pigmento, aplicada pneumaticamente e tendo uma espessura de 15  $\mu\text{m}$  sobre um substrato preto dá as frações de valor de cor  $u'$  e  $v'$  que seguem em colorimetria em geometria de  $45^\circ/120^\circ$ :

	$u'$	$v'$	$h_{uv}$
25 Tipo vermelho cobre de acordo com o Exemplo 1	0,267	0,4766	2,9
Tipo azul de acordo com o Exemplo 1	0,1791	0,3049	-100,5
<u>Tipo verde de acordo com o Exemplo 2</u>	<u>0,1407</u>	<u>0,5043</u>	<u>156,3</u>
Faixa			0,0121

Por comparação, os pigmentos de interferência comercialmente disponíveis da Merck KGaA (técnica anterior)

	$u'$	$v'$	$h_{u'v'}$
Iriodin <sup>□</sup> 9215 WR Rutile Red Pearl	0,2636	0,4663	-7,9
Iriodin <sup>□</sup> 9225 Rutil Pearl Blue WR	0,1427	0,3702	-123,3
Iriodin <sup>□</sup> 9235 Rutil Pearl Green WR	0,1684	0,4915	157,0

5 Faixa **0,0061**

Aproximação dos ângulos de matiz otimizados (tabela superior) dá um aumento significativo da faixa de cor comparado com três pigmentos de interferência comerciais.

10 Exemplo 4: Preparação de um sistema compreendendo 8 pigmentos de interferência tendo uma faixa de cor maximizada através da escolha dos ângulos de matiz de pigmento  $h_{u'v'}$  ótimos

15 Os pigmentos de interferência coloridos que seguem de localização de cor e croma otimizados das regiões de cor azul, índigo, violeta, púrpura, vermelho, amarelo, turquesa e verde são sintetizados através do processo de preparação 1 ou 2:

Tabela 3:

	Processo de preparação	$u'$	$v'$	Matiz ( $u'v'$ )	$\delta$	Espessura da camada óptica	Região de cor
Pigmento 1	2	0,1444	0,3292	-114,61	0,3595	340,0	azul
Pigmento 2	2	0,1837	0,3052	-99,06	0,3562	319,2	índigo
Pigmento 3	2	0,2284	0,3128	-83,65	0,3873	302,0	violeta
Pigmento 4	1	0,2682	0,3839	-57,26	0,4683	287,7	púrpura
Pigmento 5	1	0,2765	0,4766	2,52	0,5510	273,0	vermelho
Pigmento 6	1	0,2355	0,5325	67,02	0,5822	224,0	amarelo
Pigmento 7	2	0,1403	0,5061	155,17	0,5252	412,0	turquesa
Pigmento 8	2	0,1201	0,4762	178,36	0,4912	425,0	verde

De acordo com seus ângulos de matiz  $h_{u'v'}$ , os constituintes dos ângulos de matiz otimizados mencionados nas Tabelas 1 e 2 são para o sis-

tema compreendendo 8 pigmentos.

As localizações de cor e a curva de faixa resultante deste sistema compreendendo 8 pigmentos de interferência são mostrados na Figura 2.

Exemplo 5 (exemplo comparativo):

- 5 Pigmentos de interferência comercialmente disponíveis de resistência à coloração forte da técnica anterior (fabricante: Merck KGaA) têm as características que seguem em preparação de amostra e colorimetria idênticas:

Nome do pigmento	$u'$	$v'$	Hue( $u'v'$ )	$\delta$
Iriodin® 97219 Ultra Rutile Lilac Pearl SW	0,2445	0,3615	-73,15	0,4364
Iriodin® 97205 Ultra Rutile Platinum Gold WR	0,2270	0,5285	73,29	0,5752
Iriodin® 97225 Ultra Rutile Blue Pearl WR II	0,1433	0,3547	-119,47	0,3825
Iriodin® 97215 Ultra Rutile Red Pearl WR II	0,2619	0,4455	-28,75	0,5168
Iriodin® 97217 Ultra Rutile Copper WR II	0,2584	0,5009	29,62	0,5636
Iriodin® 97235 Ultra Rutile Green Pearl WR II	0,1426	0,5078	153,33	0,5274

- 10 As localizações de cor desses pigmentos (mostradas na Figura 2 - pontilhado) estão bem dentro da curva de faixa formada pelos pigmentos de acordo com a invenção (na Figura 2 - pontos pretos). Conseqüentemente os pigmentos da técnica anterior podem ser imitados através de uma combinação de vários pigmentos de acordo com a invenção.

- 15 A título de exemplo, dois pigmentos comercialmente disponíveis adicionais de resistência à coloração alta na região de cores púrpura e verde são medidos:

Nome do pigmento	$u'$	$v'$	Hue( $u'v'$ )	$\delta$
DongZhu, TR235 green	0,1859	0,5044	128,67	0,5376
Engelhard, Super Violet 5303 Z	0,2011	0,3320	-93,81	0,3882

As localizações de cor desses dois pigmentos estão todas dentro da curva de faixa formada pelos pigmentos de acordo com a invenção

(na Figura 2 - quadrados pretos).

O pigmento violeta (Engelhard, Super Violet 5303 Z) não pode ser imitado através de uma combinação de qualquer número desejado de pigmentos da técnica anterior, uma vez que ele se encontra fora da faixa correspondente (Figura 2). Em contraste, esta imitação pode ser conseguida pelos pigmentos do sal da Tabela 3, na verdade por várias misturas de pigmento.

Uma vez que a faixa dos pigmentos do sal da Tabela 3 inclui e excede a faixa dos pigmentos da técnica anterior, cada localização de cor que pode ser imitada por esses pigmentos pode da mesma maneira ser imitada por combinações dos pigmentos da Tabela 3.

Os exemplos mostram adicionalmente que localizações de cor que não podem ser produzidas usando pigmentos da técnica anterior podem ser conseguidas usando os pigmentos de acordo com a invenção através de mistura.

## REIVINDICAÇÕES

- 1- Sistema compreendendo  $N \geq 3$  pigmentos de interferência, caracterizado pelo fato de que os pigmentos de interferência têm uma faixa de cor máxima do sistema em uma  $C_{UV}$  de  $\geq 0,05$  e um ângulo de matiz de pigmento  $h_{uv}^i$  ( $i=1$  a  $N$ ).
- 2- Sistema compreendendo  $N \geq 3$  pigmentos de interferência de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que  $N = 3-20$ .
- 3- Sistema compreendendo  $N \geq 3$  pigmentos de interferência de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que os pigmentos de interferência são baseados em substratos em forma de floco.
- 4- Sistema compreendendo  $N \geq 3$  pigmentos de interferência de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que os substratos são flocos de mica natural ou sintética, flocos de  $\text{SiO}_2$  não-dopado ou dopado, flocos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  não-dopados ou dopados, flocos de vidro não-dopados ou dopados.
- 5- Sistema compreendendo  $N \geq 3$  pigmentos de interferência de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que os pigmentos de interferência são flocos revestidos com  $\text{TiO}_2$ .
- 6- Sistema compreendendo  $N \geq 3$  pigmentos de interferência de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a camada de revestimento compreendendo o pigmento tem as faixas de ângulo de matiz e croma que seguem na geometria de medição de  $45^\circ/120^\circ$ :

		$h_{uv}^i = \arctan\left(\frac{v^i - v_n}{u^i - u_n}\right)$		$\delta = S_{UV}/13$	
25	-127,3	$> h_{uv} >$	-133,3	e $C_{uv} > 0,05$	para $N = 6$
	-112,2	$> h_{uv} >$	-118,2	e $C_{uv} > 0,14$	para $N = 4, 5, 7, 8$
	-112,2	$> h_{uv} >$	-116,6	e $C_{uv} > 0,05$	para $N = 4, 5, 7, 8$
	-96,4	$> h_{uv} >$	-102,4	e $C_{uv} > 0,05$	para $N = 3, 6, 8$
	-81,1	$> h_{uv} >$	-87,1	e $C_{uv} > 0,125$	para $N = 5, 7, 8$
30	-81,1	$> h_{uv} >$	-87,1	e $C_{uv} > 0,05$	para $N = 5, 7, 8$
	-67,4	$> h_{uv} >$	-73,4	e $C_{uv} > 0,12$	para $N = 4, 6$
	-67,4	$> h_{uv} >$	-72,7	e $C_{uv} > 0,05$	para $N = 4, 6$
	-55,6	$> h_{uv} >$	-61,6	e $C_{uv} > 0,05$	para $N = 7, 8$

	-29,5	> $h_{uv}$ >	-35,5	e	$C_{uv} > 0,05$	para N = 5
	-9,8	> $h_{uv}$ >	-15,8	e	$C_{uv} > 0,062$	para N = 6
	-9,8	> $h_{uv}$ >	-12,7	e	$C_{uv} > 0,05$	para N = 6
	-3,4	> $h_{uv}$ >	-9,4	e	$C_{uv} > 0,057$	para N = 7, 8
5	-3,4	> $h_{uv}$ >	-7,8	e	$C_{uv} > 0,05$	para N = 7, 8
	3,2	> $h_{uv}$ >	-2,8	e	$C_{uv} > 0,05$	para N = 3
	52,8	> $h_{uv}$ >	46,8	e	$C_{uv} > 0,05$	para N = 4
	67,7	> $h_{uv}$ >	61,7	e	$C_{uv} > 0,05$	para N = 5, 6, 7, 8
	157,1	> $h_{uv}$ >	151,1	e	$C_{uv} > 0,076$	para N = 7, 8
10	157,1	> $h_{uv}$ >	153,9	e	$C_{uv} > 0,05$	para N = 7, 8
	163,6	> $h_{uv}$ >	157,6	e	$C_{uv} > 0,05$	para N = 3, 4, 6
	169,8	> $h_{uv}$ >	163,8	e	$C_{uv} > 0,05$	para N = 5
	183,0	> $h_{uv}$ >	177,0	e	$C_{uv} > 0,05$	para N = 7,8

7- Pigmentos de interferência coloridos compreendendo uma ou  
 15 mais camadas de óxido de metal incolores sobre um substrato transparente, caracterizados pelo fato de que a camada de revestimento compreendendo o pigmento tem um dos ângulos de matiz e cromas que seguem na geometria de medição de 45°/120°:

$$h_{u'v'} = \arctan \left( \frac{v' - v'_n}{u' - u'_n} \right)$$

$$\delta = S_{uv}/13$$

20	-127,3	> $h_{uv}$ >	-133,3	e	$\delta > 0,05$
	-112,2	> $h_{uv}$ >	-118,2	e	$\delta > 0,14$
	-112,2	> $h_{uv}$ >	-116,6	e	$\delta > 0,05$
	-96,4	> $h_{uv}$ >	-102,4	e	$\delta > 0,05$
	-81,1	> $h_{uv}$ >	-87,1	e	$\delta > 0,125$
25	-81,1	> $h_{uv}$ >	-87,1	e	$\delta > 0,05$
	-67,4	> $h_{uv}$ >	-73,4	e	$\delta > 0,12$
	-67,4	> $h_{uv}$ >	-72,7	e	$\delta > 0,05$
	-55,6	> $h_{uv}$ >	-61,6	e	$\delta > 0,05$

8- Pigmentos de interferência coloridos de acordo com a reivindicação 7, caracterizados pelo fato de que a camada de óxido de metal consiste em TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub> ou suas misturas ou combinações.

9- Pigmentos de interferência coloridos de acordo com a reivindicação 7 ou 8, caracterizados pelo fato de que a camada de óxido de metal

consiste em  $\text{TiO}_2$ .

10- Pigmentos de interferência coloridos de acordo com uma ou mais reivindicações 7 a 9, caracterizados pelo fato de que o  $\text{TiO}_2$  está na modificação de rutilo ou anatásio.

5 11- Pigmentos de interferência coloridos de acordo com uma ou mais reivindicações 7 a 10, caracterizados pelo fato de que o substrato transparente é selecionado do grupo de flocos de mica natural ou sintética, flocos de  $\text{SiO}_2$  não-dopados ou dopados, flocos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  não-dopados ou dopados, flocos de vidro não-dopados ou dopados.

10 12- Processo para a preparação dos pigmentos de interferência coloridos como definidos em uma ou mais das reivindicações 7 a 11, caracterizado pelo fato de que o revestimento dos substratos é realizado através de métodos químicos a úmido ou na fase de gás.

15 13- Uso dos pigmentos de interferência coloridos como definidos em uma ou mais das reivindicações 7 a 11 em tintas, revestimentos, tintas automotivas, tintas de acabamento automotivo, revestimentos industriais, revestimentos em pó, plásticos, tintas para impressão e em formulações cosméticas.

20 14- Uso do sistema compreendendo  $N \geq 3$  pigmentos de interferência como definido em uma ou mais das reivindicações 1 a 6 em tintas, revestimentos, tintas automotivas, tintas de acabamento automotivo, revestimentos industriais, revestimentos em pó, plásticos, tintas de impressão e em formulações cosméticas.

FIG 1

Curva teórica E ( $u',v_1$ ) para comprimentos de curso óptico de  $10 \text{ nm} < nd < 1000 \text{ nm}$  com incidência de luz abaixo de  $45^\circ$  para a superfície perpendicular (linha fina) e curva envelope associada (linha espessa)

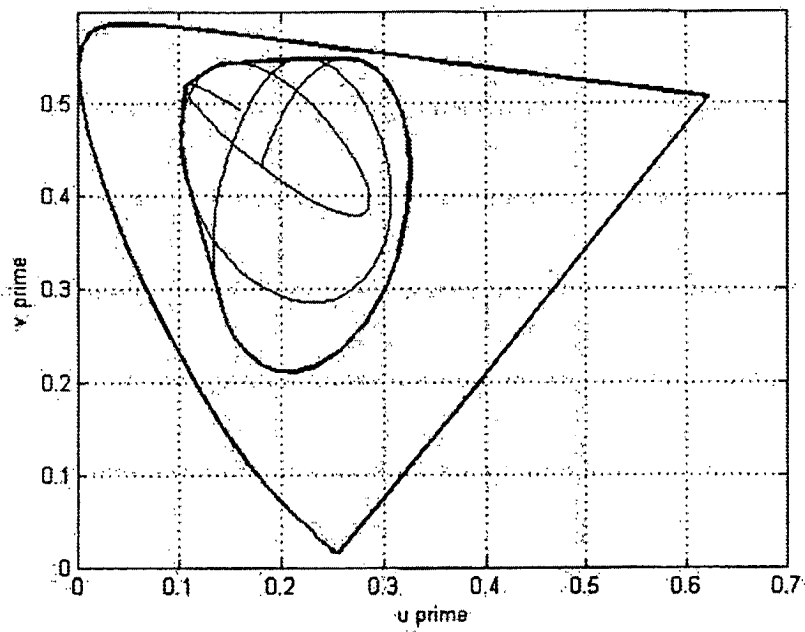
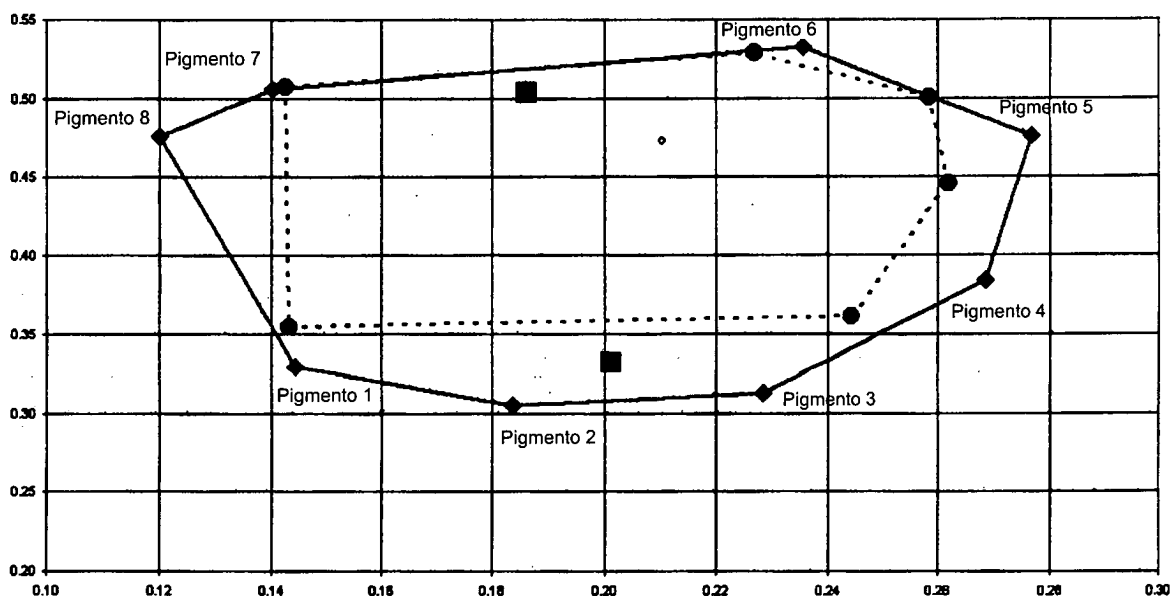


FIG 2

Coordenadas de faixa e cor  $u'$ ,  $v'$  de pigmentos 1-8 do exemplo 4, tabela 3 (curva contínua), pigmentos de interferência da técnica anterior, conforme descrito na página 16 (curva de faixa pontilhada), os dois pontos individuais são as coordenadas de cor dos pigmentos comerciais do exemplo 5, todos os quais podem ser imitados com relação às suas localizações de cor misturando pigmentos 1-8 de acordo com a invenção

O sinal - círculo vazio - representa o ponto acromático



PI 0614494-2

## RESUMO

Patente de Invenção: "**SISTEMA DE PIGMENTOS DE INTERFERÊNCIA**".

A presente invenção refere-se a um sistema compreendendo  $N$   
 $\geq 3$  pigmentos de interferência, que é distinguido pelo fato de que ele tem  
5 uma faixa de cor máxima através da especificação dos ângulos de pigmento  
ótimos  $h_{uv}^i$  ( $i=1$  a  $N$ ) no sistema CIELUV.