

385979



CAS Pe 1959998

SECCION TECNICA
ASOCIACION S.P.C.
CLASE <u>009</u>
SUBCLASE <u>C</u>

385979

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PIGMENTOS BRILLANTES", a favor de la firma alemana MERCK PATENT GESELLSCHAFT mit Beschränkter Haftung, residente en DARMSTADT (Alemania)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Ya se conoce, que las escamas de mica recubiertas con dióxido de titanio son pigmentos nacarados brillantes especialmente ventajosos. Además es conocido que puede mejorarse la luminosidad de tales pigmentos cuando
5. se implanta sobre la capa de dióxido de titanio todavía otra capa, que contiene por lo menos 10% en peso de otros óxidos metálicos, por ejemplo dióxido de circonio, óxido de aluminio, óxido de zinc, óxido de antimonio, óxido de estaño o también otros óxidos de color, como óxidos de
 10. hierro, óxido de cobre, óxido de níquel, óxido de cobalto

**POOR
QUALITY**



385979

y óxidos de cromo. Además también se conocen pigmentos que muestran capas aptas para la interferencia de óxidos de hierro III, cromo III y vanadio V sobre escamas de mica apropiadas.

5. Sin embargo los pigmentos hasta el presente de esta base todavía no son totalmente satisfactorios. Ahora se ha encontrado que sorprendentemente todavía puede elevarse considerablemente no solo la luminosidad sino también la belleza de color de los pigmentos nacarados brillantes a base de escamas de mica recubiertas con óxidos metálicos, cuando las capas se disponen en una forma determinada y se procuran en espesores de capa exactamente más definidos y homogéneos.
- 10.

15. Según el procedimiento hasta ahora conocido escamas de mica finamente divididas en suspensión acuosa se recubren por capas con hidrato de dióxido de titanio mediante hidrólisis de soluciones ácidas de sulfato de titanio a la temperatura de ebullición del agua. Sin embargo según este método conocido no es posible obtener una capa de espesor proporcionado y homogénea de dióxido de titanio sobre la superficie de mica. Con eso se obtiene solamente pigmentos de color relativamente pálidos. En el recubrimiento irregular por capas los tonos de color originados en la distancia de capa diferente se interfieren parcialmente y así dan tonos de color pálidos. Las desventajas
- 20.
- 25.



385979

de la forma de procedimiento utilizada hasta el presente se señalan en especial al adicionar iones metálicos que tiñen a la solución de sal de titanio. En especial los tonos de color, oro, rojo, azul y verde se tiñen muy

5. débilmente originados mediante recubrimiento por capas irregulares. Las capas regulares requeridas solo se podían preparar hasta el presente en las fases gaseosas, pero tales procedimientos son difícilmente realizables técnicamente y no atractivos económicamente.

10. Se ha mostrado, que las sales metálicas existentes en exceso y en concentración variable, con valor de pH no constante durante la hidrólisis y velocidad de curación variable son la causa principal para colores de interferencia pálidos y tonos de color correspondientemente pálidos y no satisfactorios, que se componen del color propio del óxido metálico y del color de interferencia. Además se ha mostrado que las adiciones de óxidos metálicos tintóreos, que rebasan el 3% del peso del pigmento, tiñen fuertemente los colores de interferencia por su color propio, de forma que se resiente el nacarado brillante. Además la incorporación de otros
20. óxidos metálicos en la capa de óxido total repercute desventajosamente sobre las propiedades del pigmento brillante.

25. Un objeto principal de la presente invención es

28



385979

- por consiguiente nuevos pigmentos nacarados brillantes de varias capas así como un procedimiento mejorado para disponer su preparación, en donde se mezcla el color propio de los óxidos metálicos y los colores de interferencia fuertemente coloreados se mezclan en estos pigmentos nacarados brillantes de varias capas para dar tonos de color nuevos y en especial fuertemente coloreados y brillantes. Los nuevos pigmentos según la presente invención, producen nuevos matices de color, que por su elevada fuerza de color que se basa sobre colores de interferencia, superan y complementan los pigmentos nacarados brillantes hasta ahora conocidos.
- 5.
- 10.

- El objeto de la invención son por consiguiente pigmentos nacarados brillantes de varias capas a base de escamas de mica recubiertas con óxidos metálicos, que se caracterizan porque las escamas de mica están provistas sobre cada una de sus caras de espesores regulares de dos capas que se superponen, pegadas sólidamente, en donde la capa inferior consta de una mezcla de óxido de titanio y/o de circonio eventualmente hidratado y otros óxidos metálicos y la capa superior, sobreyacente, consta solo de óxido de titanio y/o de circonio eventualmente hidratado.
- 15.
- 20.

- El objeto de la invención es además un procedimiento para la preparación de pigmentos nacarados brillantes de varias capas a base de escamas de mica recu-
- 25.

385979 28



- biertas con óxidos metálicos mediante caída de los óxidos metálicos sobre las escamas de mica hasta el espesor de capa deseado y eventualmente recocido del producto obtenido, que consiste en que se conduce a temperaturas
5. entre 50 y 100°C y un valor de pH entre 0,5 y 5,0 a una suspensión acuosa de escama de mica como sigue:
- a) una solución de sal metálica acuosa, que contiene una sal de titanio y/o de circonio en una concentración de 0,01 - 4,0 moles/litro así como por lo menos otra sal metálica en una concentración total de
10. 0,02-1 mol/litro, con un contenido en ácido libre que corresponde a una molaridad de 0,002 - 3;
- b) a continuación una solución de sal de titanio y/o de circonio acuosa, 0,01 - 4 molar con un contenido en ácido libre que corresponde a una molaridad de
15. 0,002 - 3;
- c) simultáneamente con a) y b) una solución acuosa de hidróxido alcalino o bien amónico 0,025 - 10 molar o bien una dosis equivalente de amoniaco en forma
20. de gas, con las medidas siguientes:
- d) se dirige la aportación de la base, de forma que durante el proceso de hidrólisis total se mantiene un valor de pH casi constante,
- e) la dosis de sal aportada se encuentra en aproxima-

- 6 -
385979

28



damente $0,01 - 25 \cdot 10^{-5}$ moles/minuto y m^2 de superficie de mica;

- f) el espesor de la capa de óxido metálico precipitada por la solución a) asciende aproximadamente a un tercio del espesor de capa total de las capas de óxido precipitadas.
- 5.

- Por el mantenimiento exacto de estas condiciones se alcanzan recubrimientos uniformes y pigmentos con colores especialmente luminiscentes y con brillantez elevada. Los otros óxidos metálicos precipitados se incorporan en la capa de dióxido de titanio o bien de circonio. Se forman cristales mixtos sólidos (fases de mezcla), que contienen en calidad de componente de base dióxido de titanio en la modificación cristalina del rutilo o de la anatasa o bien dióxido de circonio y como componentes circunstanciales los otros óxidos metálicos. Estos otros óxidos metálicos son de preferencia óxidos metálicos coloreantes, que eventualmente pueden utilizarse asimismo en mezclas con óxidos incoloros. Los pigmentos especialmente ventajosos según la presente invención se obtienen solo cuando los óxidos metálicos junto con el dióxido de titanio y/o de circonio se encuentran en una capa entre la capa de mica y la capa exterior, que consta únicamente de dióxido de titanio y/o de circonio. El grosor de la capa con los óxidos metálicos mezclados debe ascender únicamente a aproximadamente $1/3$
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



385979

del espesor de la capa total. Cuando los óxidos metálicos adicionales están contenidos en el espesor de capa más grueso o también en la capa total, se obtienen pigmentos con escasa belleza de color.

5. Es esencial que los nuevos pigmentos nacarados brillantes posean una superficie muy lisa que corresponda a la superficie lisa a recubrir de las escamas de mica utilizadas. Por esta base solo pueden prepararse estos pigmentos nacarados brillantes bajo mantenimiento
10. de las condiciones precisas del procedimiento. Por esto la hidrólisis debe realizarse a temperatura constante, valor de pH constante y valor de aflujo constante de las soluciones de sal metálica. Además es esencial que se evite un exceso de iones metálicos en la suspensión. Asimismo debe adicionarse por unidad de tiempo solo una dosis
15. tal de sal metálica para la hidrólisis que pueda fijarse como óxido metálico hidratado en la superficie de mica por unidad de tiempo. Solo cuando se evita que existan en la suspensión iones metálicos o partículas de óxido metálico libres hidratadas, que no están enlazadas sobre
20. la superficie de mica, se obtiene capas homogéneas y amorfas de espesor de capa regular y uniforme.

- La base de cubrición consta de preferencia de escamas de mica transparentes, por ejemplo de mica moscovita. Sin embargo puede utilizarse asimismo mica sin-
- 25.

385979

28



tética. Son ventajosas las clases de mica claras, pobres en compuestos metálicos coloreantes. En casos especiales son apropiadas sin embargo asimismo clases de mica débilmente teñidas para alcanzar un carácter de color determinado.

5.

Las escamas de mica utilizadas tienen según la utilización posterior deseada del pigmento nacarado brillante un diámetro de aproximadamente 2 - 1000 micras, de preferencia 5 - 50 micras, y un espesor en la zona de aproximadamente de 0,05 a 1, de preferencia aproximadamente 0,1 micras. La mica, cuyo espesor rebase 1 micra, no es apropiada para los pigmentos nacarados brillantes según la presente invención. Las escamas de mica deben ser lo más uniforme posible en atención a su espesor y diámetro. Por ello es conveniente clasificar la mica después de su exfoliación y molido. La superficie de las escamas de mica debe ser lo más plana y lisa posible.

10.

15.

Los otros óxidos metálicos existentes en los nuevos pigmentos nacarados brillantes según la invención son de preferencia óxidos metálicos coloreantes, que pueden utilizarse eventualmente asimismo en mezcla con óxidos incoloros. Los óxidos metálicos coloreantes son óxidos de aquellos metales que pueden presentarse en valencias diferentes y cuyos radios iónicos se aproximan a los radios iónicos del titanio y del circonio y por consiguiente

20.

25.



385979

te se encuentran en la zona de aproximadamente de 0,4 a 0,9 Å. Luego pueden incorporarse en el recocido en la retícula de TiO_2 o bien ZrO_2 . Son ventajosos los óxidos metálicos de hierro, cromo, níquel y/o cobalto, y en especial óxido de hierro III, óxido de cromo III, óxido de níquel II y óxido de cobalto II, que pueden utilizarse en cada caso solos o en mezclas. La parte de estos óxidos metálicos coloreantes en el pigmento total debe encontrarse por debajo de 8% en peso, de preferencia entre 2 y 3%.

- 5.
- 10.

Sin embargo también es posible utilizar estos óxidos metálicos coloreantes en mezcla con óxidos incoloros, con lo que a menudo se dan efectos todavía particulares. Tales óxidos incoloros son por ejemplo Sb_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 y/o Bi_2O_3 . Su parte en el pigmento total no debe rebasar en general el 10% en peso. Dan ventajas especiales en la precipitación común de sales de antimonio con sales de los metales coloreantes citados, por ejemplo con níquel cobalto y cromo.

- 15.
- 20.
- 25.

385979²⁸



espesores de capa en la zona entre 30 y 180 nm, ya que corresponden a los colores de interferencia de este primer orden.

- Los nuevos pigmentos debe suministrarse de forma que el espesor de capa integra la capa inferior, que contiene la mezcla con los otros óxidos metálicos, en cada caso aproximadamente 1/3 y la capa superior, que solo contiene óxidos de Ti y/o Zr en cada caso aproximadamente 2/3 del espesor de capa total elegido.
- 5.
10. Así se obtienen según la presente invención pigmentos oro bellos en espesores de capa total de aproximadamente 60 - 80 nm (aproximadamente 20 - 27 nm para la capa de óxido mixta y aproximadamente 40 - 54 nm para la capa superior).
15. Un pigmento rojo púrpura ventajoso según la invención posee tras el recocido un espesor de capa total de aproximadamente 90 - 100 nm, con lo que recaen aproximadamente 30 - 33 nm sobre la capa de óxido mixta y corresponden aproximadamente de 60 a 66 nm en la capa de
20. óxido más exterior.

Los pigmentos obtenidos son sensibles a la luz y por ello se estabilizan en forma de por sí conocida convenientemente mediante calcinación a temperaturas de aproximadamente 700 - 1100°C, de preferencia aproximada-

385979



mente 900 - 1000° C. Con ello se estabilizan asimismo frente a las influencias de temperatura.

5. La preparación de los pigmentos se efectúa bajo condiciones a cumplir exactamente. La hidrólisis de las sales metálicas para la formación de los ácidos metálicos que se disponen inferiormente se efectúa a temperatura constante, valor de pH constante y velocidad de afluencia constante de las soluciones de sal metálica.

10. Las escamas de mica a recubrir se presentan en suspensión acuosa, convenientemente en una concentración de aproximadamente 5 - 40% en peso. Es ventajoso ajustar esta suspensión con ayuda de solución de sal de titanio y/o de circonio antes del inicio de la hidrólisis a un valor de pH entre 1,0 y 7,0 de preferencia a un valor de pH entre 1,5 y 4,0. A continuación, la suspensión se calienta a temperatura de 50 - 100° C, en forma conveniente aproximadamente a 70 - 75° C. Con ello se ajusta en general de nuevo a un valor de pH más elevado, que se ajusta mediante nueva adición de ácido a un valor de pH entre 1,0 y 7, de preferencia entre 1,5 y 4. En esta solución calentada se introduce luego bajo agitación una solución de sal 0,01 - 5 molar, que contiene la sal de titanio y/o de circonio así como otras sales metálicas. El contenido en sal de titanio y/o de circonio se encuentra entre 0,01 y 4 moles/litro, mientras que las otras sales metálicas están presentes en una concentración de

15.

20.

25.

385979



aproximadamente 0,02 - 1, de preferencia aproximadamente 0,2 moles/litro. La concentración total ventajosa en sales se encuentra entre 0,2 y 2 mlares. La solución de sal tiene una concentración en ácido libre de 0,002 - 3 moles/litro.

5.

Esta solución de sal mixta se introduce proporcionalmente en la suspensión, ventajosamente por debajo de la superficie del líquido en uno o varios puntos. La velocidad de aflujo a elegir depende de la eficacia del agitador. La velocidad de afluencia se regula de forma que se conduzca aproximadamente $0,01 - 25 \cdot 10^{-5}$ moles de iones metálicos por minuto y por m^2 de la superficie a recubrir. Simultáneamente con una solución de sal metálica mixta se conduce una solución acuosa de hidróxido alcalino o bien amónico 0,025 - 10 molar o también una dosis equivalente de amoniaco en forma de gas. En calidad de hidróxidos alcalinos pueden entrar en consideración especialmente hidróxido sódico y potásico. La aportación de la base se conduce de forma que se mantenga siempre lo más constante posible el valor de pH, que se elige en el inicio de la deposición en la zona ventajosa de un pH de 1 a 7.

10.

15.

20.

En casos determinados puede asimismo mantenerse constante el valor de pH, al adicionar un sistema tampón, por ejemplo tampón de fosfato, acetato, citrato y

25.

385979



glicocola. Estos pueden presentarse o en la suspensión de escamas de mica o ventajosamente adicionarse con la solución de hidróxido alcalino o de hidróxido amonico.

En muchos casos no se desea sin embargo la adición de

5. otros iones extraños, de forma que se prefiere mantener constante el valor de pH deseado mediante dosificación exacta.

Así que la capa originada por la solución de

sal metálica mixta ha alcanzado el espesor deseado, se

10. adiciona en lugar de la solución de sal metálica mixta

una solución de sal de titanio y/o de circonio. También

esta solución es aproximadamente de 0,01 - 4 molar y posee

un contenido en ácido libre que corresponde a una mola-

ridad de 0,002 - 3. Convenientemente se efectúa la se-

15. gunda capa, que debe comprende aproximadamente 2/3 de

la capa total, con la misma velocidad de recubrimiento

que la primera capa, que consta de hidrato de dióxido

de titanio y/o de circonio y otros hidratos de óxido

metálico.

20. La duración del recubrimiento puede variarse am-

pliamente. Depende de la concentración de las solucio-

nes de sal metálica aportadas, de la magnitud superfi-

cial de la substancia a recubrir y del grado de distri-

bución de las soluciones de sal que afluyen en la suspen-

25. sión, así como de la agitación mecánica. La aportación



385979

de las soluciones a la suspensión de mica se efectúa ópticamente sobre dispositivos de autocalibrado apropiados, por ejemplo contadores volumétricos. La velocidad de afluencia, valor de pH y temperatura se regulan automáticamente en forma ventajosa.

5.

El pigmento nacarado brillante obtenido según la invención con cada una de las dos capas sobre la cara anterior y posterior de cada una de las plaquitas de mica puede elaborarse según todos los métodos usuales y aislarse de la mezcla reaccional. Ventajosamente se atempera todavía la temperatura a unos 50-100° C durante unas de 2 a 4 horas bajo agitación en la suspensión y de esta forma se solidifica. A continuación el pigmento se lava convenientemente, eventualmente bajo regulación previa del valor de pH a 5-7. Es en una ventaja especial que el pigmento puede lavarse luego en zona neutra con agua. El secado se efectúa en forma de por sí usual.

10.

15.

Es conveniente recoger el pigmento seco en forma de por sí conocida de 500 a 1100°C y hacerlo estable contra la acción de la luz y de la temperatura.

20.

Con temperatura y duración de recocido crecientes aparecen en los pigmentos conteniendo dióxido de titanio en el diagrama de rayos X las líneas de anatasa y a continuación las líneas de rutilo. El paso de la anatasa al rutilo se acelera en el recocido mediante los óxidos

25.

385979

28 NOV 1954



- metálicos adicionados. Los otros óxidos metálicos, de preferencia coloreantes no se muestran en el diagrama de rayos X o solo se presentan en líneas extremadamente débiles ya que evidentemente es escaso el contenido en óxidos metálicos. Con la elevación de la temperatura de recocido varían como se sabe no solo los colores de interferencia sino también el color propio del pigmento. Los óxidos coloreantes forman tras el recocido con los óxidos metálicos no coloreantes, colores, que se apartan claramente del color del óxido metálico coloreado solamente recocido. Así el Fe_2O_3 es tras el recocido a 500-1000° rojo y el Fe_2O_3 , que se recoció comúnmente con el óxido metálico no coloreante (por ejemplo TiO_2) bajo iguales condiciones, es amarillo.
- 5.
- 10.
15. Como sales metálicas pueden utilizarse en principio todas las sales acuosolubles de los metales citados; de preferencia se utilizan los cloruros. Estos poseen frente a los sulfatos también todavía fácilmente accesibles la ventaja de que el ión de cloruro en el hidrato de óxido metálico no se enlaza tan sólidamente como el ión de sulfato. Por ello pueden lavarse de nuevo más fácilmente. Además también se influye negativamente con frecuencia la solidez a la luz del pigmento mediante los sulfatos enlazados. Como sales pueden utilizarse por ejemplo cloruro o sulfato de hierro III, cloruro o sulfato de cromo III, cloruro o sulfato de níquel II, clo-
- 20.
- 25.

385979



ruro o sulfato de cobalto II, cloruro de antimonio III, cloruro de aluminio, cloruro de estaño II y/o cloruro de bismuto. Para la precipitación de SiO_2 se utilizan de preferencia silicatos acuosolubles, por ejemplo vidrio soluble.

5.

En la utilización de las sales de circonio en lugar de o en mezcla con sales de titanio aparece primero totalmente después de la calcinación en general el carácter nacarado de los pigmentos de color.

10.

Según la presente invención se obtienen en especial pigmentos nacarados brillantes ventajosos que se consideran mucho más en color y brillantez que los hasta ahora conocidos. Así por ejemplo mediante recubrimiento de escamas de mica con una capa de dióxido de titanio y óxido de hierro III y una capa sobreyacente de dióxido de titanio se obtiene un pigmento oro ventajoso, con el que tras elaboración en por ejemplo materia sintética se obtienen artículos, que en el color, en la brillantez y en la belleza no se distinguen de aquellos artículos, que se han elaborado con oro metálico.

15.

20.

Los colores de los pigmentos nacarados brillantes pueden observarse mejor cuando los pigmentos se elaboran en láminas de materia sintética. Pueden así dispersarse y trabajarse de nuevo naturalmente como los pigmentos brillantes hasta ahora conocidos en los vehículos

25.

385979



- usuales. Los nuevos pigmentos son en especial apropiados asimismo para objetos cosméticos, ya que se combinan con óxidos metálicos tolerables fisiológicamente. Sin embargo se utilizan principalmente como pigmentos para teñir
5. por ejemplo materias sintéticas, artículos cosméticos como barras de labios y jabones, vidrio, cerámica, lacas, colores así como géneros de caucho y goma. Son apreciados por su buena estabilidad a la luz y a la intemperie y son apropiados por su estabilidad frente a la
10. temperatura asimismo para barnices al fuego, para teñir fluidos de fusión (vidrio) y material cerámico, que se cuece. En general se utilizan los pigmentos en dosis de hasta lo sumo el 30%, de preferencia de un 0,5 a 10%. En las materias sintéticas se puede utilizar generalmente
15. en porción relativamente baja, por ejemplo de 0,5 a 3% mientras que en preparados cosméticos, por ejemplo barras de labios hasta el 30%, de preferencia de un 5 a 25%, calculados sobre la masa total del lápiz de labios.

- Los nuevos pigmentos muestran colores fuertes,
20. por ejemplo tras la elaboración en láminas de materia sintética, que no varían al variar el ángulo de observación - en contraposición a los pigmentos, cuyos colores solo se basan en la interferencia. Así por ejemplo, una lámina de materia sintética que contiene un pigmento de
25. color oro según la presente invención, muestra un color oro bello, fuerte, mientras que un pigmento correspondien-

**POOR
QUALITY**

385979

28 NOV. 1961



5. te sin óxido metálico coloreante muestra en la inspección un color de interferencia amarillo dorado de color débil, en el examen comparado con el color complementario azul claro. El pigmento según la invención muestra asimismo comparado en examen el color propio amarillo del óxido de hierro-titanio.

A: Preparación de los pigmentos

EJEMPLO 1

10. 15 kgs. de mica clara molida del tipo moscovita, tamaño de partículas unas 10-30 micras, grosor aproximadamente 0,1 micras, se suspenden en 150 litros de agua totalmente desalinizada. La suspensión se regula a un valor de pH de a con solución clorhídrica de tetracloruro de titanio (250 gramos de $TiCl_4$ /litro y 30 gramos de HCl libre/litros).
15. La suspensión se calienta a 70° bajo agitación y durante el proceso de recubrimiento total se mantiene a esta temperatura. El valor de pH elevado a aproximadamente 6 después del calentamiento se regula de nuevo a un pH de 2 mediante adición de ácido clorhídrico al 10%.
- 20.

En otro recipiente se disuelven 1,7 kg de $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ en 1,0 litros de ácido clorhídrico ($d = 1,19$) y 10 litros de agua y se mezcla una solución clorhídrica al 25% de tetracloruro de titanio (contenido en ácido clor-

POOR
QUALITY



28

385979

hídrico 3%). La solución así obtenida parda de sal de titanio/sal de hierro se deja afluir con una velocidad de 9 litros por hora a la suspensión. Mediante adición simultánea de 35% de hidróxido sódico o mediante introducción de amoníaco en forma de gas se mantiene constante a 2 el valor de pH de la suspensión.

10. Cuando finaliza la afluencia de la solución parda de sal de titanio conteniendo hierro, se introduce en esta suspensión con la misma velocidad una solución clorhídrica al 25% de tetracloruro de titanio. Esta solución se prepara previamente mediante disolución de 18 kg de $TiCl_4$ en 25 litros de agua totalmente desalificada bajo adición de 48,5 litros de HCl al 37% ($d = 1,19$).

15. La duración del recubrimiento asciende a unas 12 horas. Al final de la precipitación se determina con una norma mediante comparación de color. La precipitación se interrumpe cuando en total se han consumido aproximadamente 27 kg de $TiCl_4$ y 1,7 kg de $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$. El pigmento brillante con ello obtenido muestra el color de interferencia anaranjado y un color de polvo amarillo dorado.

25. Convenientemente el pigmento se atempera en la suspensión todavía aproximadamente durante 2 - 4 horas a 70°. El valor de pH de la suspensión puede con ello elevarse mediante adición paulatina de lejía de sosa a



385979

5-7. El pigmento oro se lava luego con agua hasta liberarle de sal y se seca en una rejilla a unos 120°.

5. Tras el secado, el pigmento se recuece a 950° C durante 60 minutos. El tono de color pardo amarillento del pigmento, tras el enfriado del pigmento recocido, está teñido de oro más fuerte y más puro. El color de interferencia anaranjado mezclado se vuelve amarillo dorado.

10. Se obtienen aproximadamente 27 kilogramos de este pigmento de color oro, que consta de 58% de mica, 40% de TiO_2 y 2 % de Fe_2O_3 , en donde están contenidos en la mica adicionalmente todavía aproximadamente el 2% de Fe_2O_3 como adición natural.

15. En una duración de recocido de 60 minutos son apreciables asimismo las líneas del rutilo en el diagrama de rayos X, mientras que después de 30 minutos de duración de recocido el TiO_2 se presenta como anatasa.

EJEMPLO 2

20. 10 kg de mica molida del tipo moscovita, tamaño de partícula aproximadamente 5 - 10 micras, grosor 0,1 micras, se suspenden en una caldera de 400 litros en 150 litros de agua totalmente desalinizada. La suspensión se regula a un pH de 3,5 con solución clorhídrica de te-

385979



5. tracloruro de titanio (250 gramos de $TiCl_4$ /litro y 30 gramos de HCl/litro). La suspensión se calienta a 70° bajo agitación y durante el proceso total de recubrimiento se mantiene a esta temperatura. El valor de pH elevado a aproximadamente 5-7 tras el calentamiento se regula de nuevo a un pH de 3,5 mediante adición de ácido clorhídrico al 10%.

10. 1,80 kg de $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ se disuelven bajo adición de 5 litros de ácido clorhídrico al 37% en 11 litros de agua totalmente desalinizada y se mezcla con 48 litros de una solución clorhídrica al 25% de tetracloruro de titanio. La solución de sal mixta contiene aproximadamente 3% de ácido clorhídrico.

15. La solución de sal parda así obtenida se deja afluir con una velocidad de 7 litros por hora en una suspensión. Simultáneamente se mantiene el valor de pH a 3,5 mediante adición de hidróxido sódico al 35%, que contiene 3% de acetato sódico como sustancia tampón.

20. Cuando finaliza la aportación de la solución de sal parda, se introduce en la solución con la misma velocidad aproximadamente 96 litros de solución incolora y clorhídrica al 25% de tetracloruro de titanio.

La duración del recubrimiento asciende a aproximadamente 21 horas. El recubrimiento se suspende cuando



385979

5. el pigmento ha alcanzado el color determinado por comparación con una norma. En el caso presente finaliza la precipitación cuando se han consumido en total 30 kg de $TiCl_4$ así como 1,80 kg de $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$. El pigmento así obtenido se atempera a 50-100° durante todavía 2-4 horas, a continuación se lava con agua hasta quedar exento de sal y se seca a unos 110°. A continuación se recuece a 950°C todavía durante unos 45 minutos para elevar la solidez a la luz y la estabilidad a la temperatura así como para mejorar la brillantez y la fuerza de color.
- 10.

15. Se obtienen 25,5 kgs de un pigmento oro fino, que contiene aproximadamente 39% de mica, 59% de TiO_2 y aproximadamente 2 % de Fe_2O_3 . Este pigmento oro fino es apropiado en especial para la industria cosmética, por ejemplo para mezclar a barras de labios y pastas.

EJEMPLO 3

20. 10 kg de mica molida del tipo moscovita, tamaño de partículas 10 - 30 micras, grosor 0,1 micras, se suspenden en 100 litros de agua totalmente desalinizada. La suspensión se regula a un pH de 2,5 con una solución ácida de tetracloruro de titanio (250 gramos de $TiCl_4$ /litro y 30 gramos de HCl/litro). Bajo agitación se calienta a 75°; esta temperatura se mantiene durante el proceso to-

385979



tal del recubrimiento. El valor de pH elevado a 5-7 después del calentamiento de la suspensión se regula de nuevo a un pH de 2,5 mediante adición de ácido clorhídrico a aproximadamente el 10%.

5. 2,66 kgs de $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ se disuelven conjuntamente con 1,14 kg de SbCl_3 en 1 litro de ácido clorhídrico al 37% y 12 litros de agua y se adiciona a 30 litros de una solución clorhídrica al 25% de tetracloruro de titanio (contenido de ácido de la solución de sal mixta 3%).
10. Se deja afluir la solución de sal verde con una velocidad de 7 litros por hora en la suspensión de mica. Cuando finaliza la aportación de esta solución se introduce en la suspensión con la misma velocidad una solución incolora y clorhídrica al 25% de tetracloruro de titanio (250 gramos de TiCl_4 /litro y 30 gramos de HCl /litro).
- 15.

Simultáneamente con las soluciones de sal se adicionan en cada caso NaOH acuoso al 35% para mantener el valor de pH de 2,5. Se consumen aproximadamente 30 litros de esta lejía de sosa.

20. La precipitación finaliza después de aproximadamente 20 horas. Con ello se consume en total aproximadamente 31 kgs. de tetracloruro de titanio. Después de esto se regula gradualmente a un pH de 7 el valor del pH mediante adición lenta de lejía de sosa acuosa diluida



385979

- (20%). El pigmento ligeramente verdoso se atempera a 70° todavía durante aproximadamente 3 horas en la suspensión. El pigmento se lava luego con agua hasta quedar libre de sal, se seca a aproximadamente 120°C y se recuece a 950°C durante 30 minutos. Se obtiene aproximadamente 25 kgs de un pigmento oro, que contiene aproximadamente 40% de mica, aproximadamente 54,2 % de TiO_2 , aproximadamente 3% de Cr_2O_3 y 2,8% de Sb_2O_3 . El pigmento muestra tras el recocido un color amarillo dorado. Simultáneamente posee el color de interferencia verde.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 4

- 20 kgs de mica molida del tipo moscovita, diámetro de las partículas 10-30 micras, grosor menos de 0,1 micras, se suspenden en 150 litros de agua totalmente desalinizada, que previamente se reguló a un pH de 3 con solución clorhídrica de tetracloruro de titanio (250 gramos de $TiCl_4$ /litro y 30 gramos de HCl/litro).
- 15.

- La suspensión se agita y se calienta a 70°C. A continuación se regula el valor de pH de la suspensión mediante adición de otra dosis de la solución clorhídrica arriba citada de tetracloruro de titanio a un pH de 3.
- 20.

8.10 kgs. de $NiSO_4 \cdot 7 H_2O$ se disuelven con 5,2 kilogramos de $SbCl_3$ en 30 litros de agua y se tratan con 3,5 litros de HCl (al 37%). Esta solución de sal verde

385979



- se mezcla con 50 litros de una solución clorhídrica al 25% de tetracloruro de titanio (contenido de ácido clorhídrico en total 3%). Se deja afluir la solución verde con una velocidad de 12 litros por hora en la suspensión de mica. Cuando finaliza la aportación de esta solución, se introduce en la suspensión con la misma velocidad una solución incolora, clorhídrica al 25%, de tetracloruro de titanio (30 gramos de HCl/litro). Mediante adición simultánea de una solución acuosa al 20% de hidróxido potásico se mantiene durante el proceso total de precipitación un valor de pH de 3. Se consume aproximadamente 160 litros de esta solución de hidróxido potásico.

- La duración del recubrimiento asciende a aproximadamente 14 horas. La precipitación finaliza cuando se consume en total 36 kg. de tetracloruro de titanio. El pigmento de color oro obtenido se atempera a 70° todavía durante 2 horas en la suspensión; a continuación se regula el valor de pH mediante adición paulatina de KOH a un valor de pH de 6-8. A continuación se atempera durante otras 2 horas a este valor de pH a 70° C. El pigmento se lava luego con agua hasta quedar exento de sal, se seca a 110° y se recuece a 950° C durante 30 minutos. El pigmento obtenido tiene un color amarillo dorado bello y posee elevada brillantez. El rendimiento asciende a aproximadamente 40,5 kilogramos de pigmento



385979

oro con un contenido de aproximadamente 49,3 % de mica, aproximadamente 37,5% de TiO_2 , 5,3 % de NiO y 7,9 % de Sb_2O_3 . El pigmento de color oro en la inspección es amarillo limón en el examen.

5. En lugar de $NiSO_4$ se puede utilizar asimismo las dosis correspondientes de $CoCl_2$ o $CoSO_4$.

EJEMPLO 5

10. 10 kgs. de la mica utilizada en el Ejemplo 1 se suspenden en 150 litros de agua totalmente desalinizada. La suspensión se regula a un valor de pH de 3,5 mediante adición de una solución clorhídrica de tetracloruro de circonio (250 gramos de $ZrCl_4$ y 40 gramos de HCl /litro). La suspensión se calienta a 70° bajo agitación y de nuevo se regula a un valor de pH de 3,5 mediante adición de ácido clorhídrico al 10%.

15. 1,2 kgs de $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ se disuelven en 0,7 litros de ácido clorhídrico (al 37%) y 8 litros de agua y se mezcla con 20 litros de una solución clorhídrica al 25% de tetracloruro de circonio (3% de ácido clorhídrico).
20. Esta solución de las sales mixtas se deja afluir en la suspensión con una velocidad de 6 litros por hora. Con ello se mantiene el valor de pH a 3,5 mediante adición de $NaOH$ al 35%.

A continuación se introduce en la solución con la



385979

misma velocidad una solución clara e incolora, clohídrica al 25%, de tetracloruro de circonio. También aquí se mantiene constante el pH a 3,5 como anteriormente, mediante adición de hidróxido sódico.

5. La duración del recubrimiento asciende a aproximadamente 12 horas. Tras finalizar la precipitación se han utilizado en total aproximadamente 15 kgs. de $ZrCl_4$, y 1,20 kilogramos de $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$.

10. El pigmento obtenido se atempera a 80° todavía durante aproximadamente 3 horas en la suspensión, a continuación se lava con agua hasta liberarlo de la sal y se seca a 120°. A continuación se recuece a 950° durante 45 minutos.

15. Se obtienen 18 kilogramos de un pigmento oro, que contiene aproximadamente 55% de mica, aproximadamente 43% de ZrO_2 y aproximadamente 2% de Fe_2O_3 .

20. En lugar de las soluciones de $ZrCl_4$ pueden utilizarse en cada caso asimismo mezclas de $TiCl_4$ y $ZrCl_4$, por ejemplo en la proporción de 1 : 1 ó de 3 : 1. Asimismo aquí se obtienen pigmentos con tono de color valioso y brillantez elevada.

385979  1970

EJEMPLO 6

- 10 kgs. de mica clara molida del tipo moscovita, tamaño de partículas aproximadamente 10 - 30 micras, grosor aproximadamente 0,1 micra, se suspenden en 10 litros de agua totalmente desalinizada. La suspensión se regula a un valor de pH de 2,5 con solución clorhídrica de tetracloruro de titanio (250 gramos de $TiCl_4$ /litro y 30 gramos de HCl/litro). La suspensión se calienta a 70° y se regula de nuevo a un valor de pH de 2,5 mediante adición de ácido clorhídrico al 10%. Se disuelven 1,3 kgs. de $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ en 0,3 litros de ácido clorhídrico (d = 1,18) y 4 litros de agua y se mezcla con 5 litros de una solución clorhídrica al 25% de tetracloruro de titanio (contenido en ácido clorhídrico 3%). Se deja afluir en la suspensión la solución pardo amarillenta de las sales mixtas con una velocidad de 6,5 litros por hora. Con ello se mantiene el valor de pH a un pH de 2,5 mediante adición de NaOH al 35%. A continuación se introduce en la suspensión con la misma velocidad una solución clorhídrica al 25% de tetracloruro de titanio. La duración del recubrimiento asciende a 12 horas. El final de la precipitación se determina mediante comparación del color con una merma con un color de interferencia violeta. La precipitación se interrumpe cuando se han utilizado aproximadamente 21 kgs. de $TiCl_4$ y 1,3 kgs. de $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$. El pigmento obtenido se atempera a 70° C todavía durante



385979

- 40 horas en la suspensión, se lava hasta exento de sal y se seca a 120° C. A continuación se recuece a 950° C durante 1 hora. El pigmento naranja claro con ello obtenido muestra simultáneamente el color de interferencia rojo púrpura. Se obtiene 19 kgs. de un pigmento brillante rojo púrpura, que contiene aproximadamente 52,0 % de mica, 46,0 % de TiO_2 y aproximadamente 2% de Fe_2O_3 .
- 5.

EJEMPLO 7

- 1 kg. de mica clara molida del tipo moscovita, tamaño de partículas aproximadamente 30-200 micras, superficie especial 2 - 2,2 m²/gramo, grosor aproximadamente 0,5 micras, se suspenden en 10 litros de agua totalmente desalinizada. La suspensión se regula a un valor de pH de 2,2 con solución clorhídrica de tetracloruro de titanio (250 gramos de $TiCl_4$ /litro y 30 gramos de HCl libre/litro. La suspensión se calienta a 70° bajo agitación y durante el proceso total de recubrimiento se mantiene a esta temperatura. El valor de pH elevado a aproximadamente 6 tras el calentamiento se regula de nuevo a un pH de 2,2 mediante adición de ácido clorhídrico al 10%.
- 10.
- 15.
- 20.

- En otro recipiente se disuelven 125 gramos de $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ en 70 cc de ácido clorhídrico (d = 1,19) y 1150 cc de agua y se mezcla a 4 litros de solución clorhídrica al 10% de tetracloruro de titanio (contenido en ácido clorhídrico).
- 25.

385979

28



drico 3%). La solución parda, así obtenida, de sal de titanio/ sal de hierro se deja afluir a la suspensión con una velocidad de 2 litros por hora. Mediante adición simultánea de lejía de sosa al 10% se mantiene el valor de pH de la suspensión constante a 2,2.

5.

A continuación se deja afluir en la suspensión con la misma velocidad aproximadamente 8 litros de una solución incolora, clorhídrica, al 10% de tetracloruro de titanio.

10.

La duración del recubrimiento asciende a 6 horas. El final de la precipitación se determina mediante comparación de color con una merma.

15.

El pigmento obtenido muestra el color de interferencia naranja y un color de polvo amarillo dorado. El pigmento se caracteriza en contraposición a los pigmentos más finos por un centelleo fuertemente reflectante y granular. El pigmento se atempera a 70° todavía durante 2 horas, se lava hasta quedar exento de sal, se seca, se recuece a 850°C durante 30 minutos y luego se tamiza por

20.

un tamiz con abertura de mallas de 200 micras. El pigmento actúa luego como polvo de oro basto. El color de interferencia naranja se vuelve, al recocer a 950° durante 1 hora, amarillo dorado.

25.

Se obtiene aproximadamente 14 kilogramos de este pigmento de color oro, que consta de 72% de mica, 26% de

385979₂₈



TiO₂ y 2 % de Fe₂O₃.

5. Este pigmento a causa de su grano ya visible a simple vista es apropiado para objetos especiales, por ejemplo para señalización de carreteras, rotulación en carreteras, juguetes para niños, papeles pintados y efectos de publicidad.

B: Utilización de los pigmentos

EJEMPLO 8

10. Un polietileno de alta presión en forma granulada (por ejemplo Lupolen^(R) 1800 3) se trata con 1,5 % de ftalato dioctílico y se mezcla durante 15 minutos en una mezcladora basculante. Tras adición de 1% de pigmento perla brillante según el Ejemplo 1 se mezcla durante otros 30-60 minutos. El granulado así obtenido muestra
15. al pigmento uniformemente dividido sobre la superficie y da al adicionar en una máquina extrusionadora cuerpos extrusionados inmejorables con tono dorado.

EJEMPLO 9

20. El pigmento según el Ejemplo 1 se empasta en la dosis doble de una mezcla de partes iguales de acetato n-butílico, éter monoetílico de etilenglicol y ftalato dibutílico. De la suspensión así obtenida se mezclan 2,5

385979

28



- gramos con 250 gramos de una resina de poliéster insaturada (por ejemplo Palatal P 66) y la fórmula se lleva a endurecimiento en un tambor centrifugador tras la adición de 0,4% de una solución al 1% de octoato de cobalto y 2,4% de un peróxido de cetona al 50%. Se obtiene tras el endurecimiento una placa de poliéster con un carácter nacarado brillante regular, con tono oro, de la que pueden prepararse por ejemplo, botones.
- 5.

EJEMPLO 10

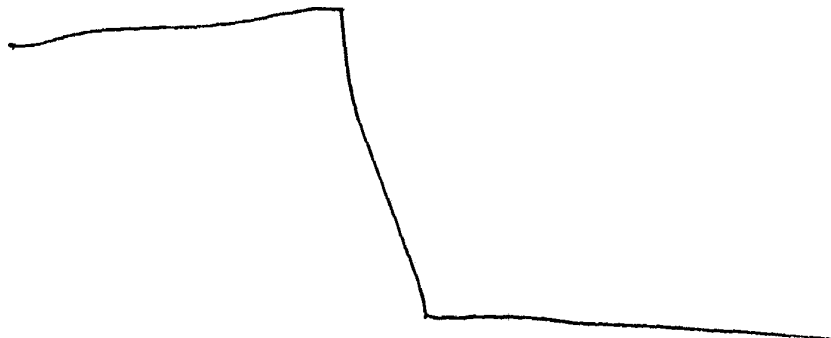
10. En 99 gramos de una laca de nitrocelulosa de la receta siguiente

5 % de colodión

45 % de acetato n-butílico

50 % de acetato etílico

15. se suspenden mediante agitación mecánica intensiva 1 gramo del pigmento según el Ejemplo 6. En esta laca se sumergen perlas de poliestireno dispuestas sobre un cordón, que a continuación se secan en el aire. Al repetir 5-7 veces el proceso de inmersión se obtiene perlas rojas con una buena brillantez nacarada.
- 20.



385979



EJEMPLO 11

Se prepara una masa para barra de labios a partir de los componentes siguientes:

	Cera de abejas	15 %
5.	Lanolina (lanolina conteniendo agua) DAB 7	15 %
	Alcohol cetílico	2,5 %
	Aceite de ricino	62,5 %
	Polietilenglicol con peso molecular 600	5 %.

10. Esta masa de base se trata con los componentes siguientes:

	Pigmento brillante según el Ejemplo 2	15 %
	C-Rot 1 denominación de la Deutsche	0,2 %
	C-Rot 30 Farbstoffkommission	0,1 %
	Masa incolora para barras de labios hasta	100,0 %

15. La masa roja para barras de labios posee una brillantez perla de color oro.

EJEMPLO 12

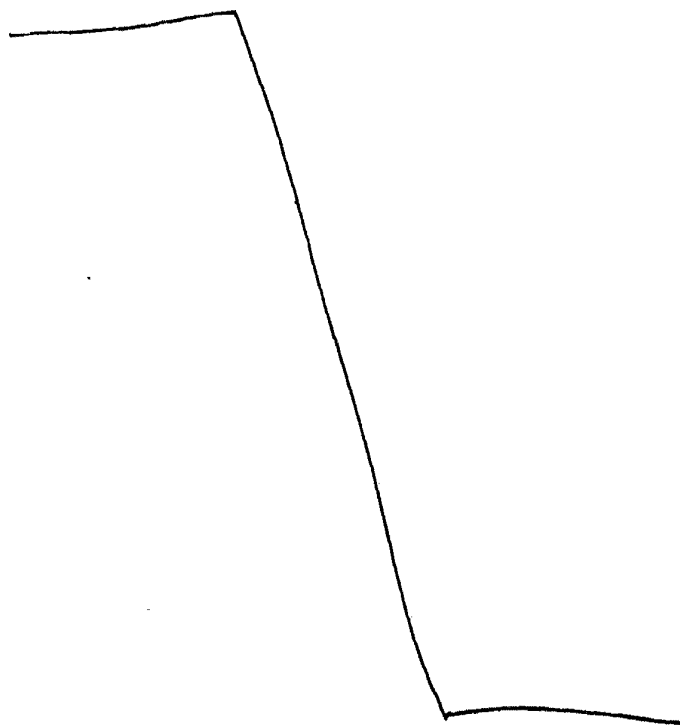
20. 80 gramos de sebo de buey, 60 gramos de grasa de coco y 40 gramos de aceite de ricino se funden entre sí a 80°C. 100 cc de solución al 35% de hidróxido sódico se

385979



adiciona a 80° y la saponificación se prosigue todavía durante 3-4 horas a una temperatura de 70-80°C.

5. Sin saponificación de la masa espumosa de jabón originada se disuelven 30 gramos de azúcar en 30 cc de agua caliente y se adiciona 40 cc de etanol. La mezcla obtenida se agita a una temperatura de 70° C. Bajo mantenimiento de la temperatura de 60°C se distribuyen en la masa espumosa de jabón homogéneamente y bajo agitación 11 gramos del pigmento nacarado brillante de color oro según el Ejemplo 1. La masa espumosa de jabón se enfría rápidamente bajo otra agitación en un baño de hielo. Se obtienen 390 gramos de jabón fresco con bella brillantez oro. El contenido de pigmento asciende a aproximadamente el 3%.



385979²



REIVINDICACIONES

=====

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente alemana núm. P 19 59 998.5 del 29 de Noviembre de 1.969.

5. 1. Procedimiento para la preparación de pigmentos brillantes de varias capas a base de escamas de mica recubiertas con óxidos metálicos mediante precipitación de los óxidos metálicos sobre las escamas de mica hasta el grosor de capa deseada y eventualmente recocido de los
10. productos obtenidos, caracterizado porque a temperaturas entre aproximadamente 50 - 100°C y un valor de pH entre 0,5 y 5,0 se suministra una suspensión acuosa de escamas de mica como sigue:
 - a) una solución de sal metálica acuosa, que contiene
 15. una sal de titanio y/o de circonio en una concentración de 0,01 - 4 moles/litro así como por lo menos otra sal metálica en una concentración total de 0,02 - 1 mol/litro, con un contenido en ácido libre que corresponde a una molaridad de 0,002 - 3;
 20. b) A continuación una solución acuosa, 0,01 - 4 molar de sal de titanio y/o circonio con un contenido en

hij.

385979

28



ácido libre que corresponde a una molaridad de 0,002 - 3;

5. c) simultáneamente con a) y b) una solución acuosa, 0,025 - 10 molar de hidróxido alcalino o bien amónico o bien una dosis equivalente de amoniaco en forma de gas, con las medidas siguientes:
- d) Se verifica la aportación de la base de forma que se mantenga un valor de pH casi constante durante la precipitación.
10. e) La dosis de sal aportada se encuentra en aproximadamente $0,01 - 25 \cdot 10^{-5}$ moles/minuto y m^2 de superficie de mica.
- f) El grosor de la capa de óxido metálico precipitada mediante la solución a) asciende aproximadamente a $1/3$ del grosor de capa total de las capas de óxido precipitadas.
15. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de sal de titanio, se utiliza tetracloruro de titanio.
20. 3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque en calidad de otra sal metálica coloreante, se utiliza cloruro de hierro III.
4. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a

Hy.

3859792 

3 caracterizado porque en calidad de sal metálica coloreante se utiliza cloruro de cromo III.

5. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque en calidad de otra sal metálica, se utiliza una mezcla de cloruro de antimonio III y sales de níquel II o de cobalto II.

10. 6. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado porque en calidad de otra sal metálica, se utiliza una mezcla de cloruro de antimonio III y cloruro de cromo III.

15. 7. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado porque el valor de pH de la suspensión de escamas de mica antes del inicio de la hidrólisis se regula mediante adición de una solución ácida acuosa de sal de titanio y/o de circonio a un valor de pH entre 0,5 y 5,0, y de preferencia aproximadamente de 1,5 a 4,0.

20. 8. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado porque la hidrólisis se realiza a una temperatura entre 70 y 80°C, a un valor de pH de 1,5 a 4,0 y a una velocidad de aportación de la sal metálica de menos de $5 \cdot 10^{-5}$ moles por minuto y m^2 de la superficie de mica a recubrir.

9. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la velocidad de aportación de

[Handwritten signature]

28



385979

las soluciones de sal metálica asciende entre 0,1 y $2 \cdot 10^{-5}$ moles por minuto y m^2 de la superficie de mica a recubrir.

10. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 - 9, caracterizado porque el pigmento se atempera a unos 70° durante aproximadamente 2-4 horas después de la precipitación.

11. Procedimiento para la preparación de pigmentos brillantes.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 38 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 28 de Noviembre de 1.970

P. a.

JAIMÉ ISEEN

Firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ

hy: