



ESPAÑA

ES	NUMERO	A1
	424.358	
	FECHA DE PRESENTACION	
	16.3.1974	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 23 13 332	17.3.1973	Alemania
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09C	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PIGMENTOS COLOREADOS		
71 SOLICITANTE (S)		
MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRANKTER HAFTUNG, entidad alemana		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Darmstadt, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Horst Bernhard, Dr. Alfred Stein, Dr. Reiner Esselborn, Dr. Reiner Hesse y Dr. Horst Russmann		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D? JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET		

pá - 23 13 332

424358

Int. CIA:

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PIGMENTOS COLOREADOS

Solicitante: MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG
entidad alemana, residente en Darmstadt, República
Federal Alemana

Los pigmentos coloreados y en especial también los pigmentos de brillo coloreados encuentran cada día mayor interes en los más distintos terrenos, por ejemplo, en la cosmética, o como aditivo a los materiales sintéticos, a las lacas y a las pinturas.

Ya se conocen una serie de pigmentos de brillo y de pigmentos de brillo nacarado a base de escamas de mica recubiertas. Los colores de estos pigmentos se producen normalmente por interferencia, pero también se pueden basar parcialmente en aditivos de óxidos metálicos coloreadores. El juego de colores de esta manera loggable es naturalmente limitado. Especialmente los pigmentos de tonalidades de color azules o tirando a azul no se obtienen por esta razón hasta ahora en una tonalidad satisfactoria.

Se ha descubierto ahora que se obtienen pigmentos con tonalidades azules, especialmente ventajosos, si escamas de mica, que en caso dado pueden estar recubiertas de óxidos de metales, se recubren de azul de Berlín (hexacianoferrato de hierro-III (II)). Se forman así pigmentos de fuerza coloreante muy alta y se puede producir una gama de tonalidades de color escalonadas de tonalidades azules o de colores tirando a azul. Estas tonalidades de color hasta ahora no eran accesibles. Además, tales pigmentos poseen para la cosmética un interés especial, ya que el azul de Berlín es un colorante permitido para ella.

Objeto de la invención son, por lo tanto, pigmentos coloreados a base de escamas de mica, en caso dado recubiertas de capas de óxido de metal igualadas, que adicionalmente se dotan de revestimientos coloreados y que se caracterizan porque los revestimientos coloreados se componen de azul de Berlín. La proporción de este colorante puede ascender a un 0,1 - 25 % en peso, referido a la totalidad del pigmento. Preferentemente contienen los nuevos pigmentos aproximadamente un 1 a 15 % en peso de azul de Berlín sobre un pigmento que se compone de escamas de mica recubiertas de dióxido

do de titanio.

Objeto de la invención son, además, los procedimientos para la obtención de tales pigmentos coloreados nuevos, que consisten en que sobre las escamas de mica, en caso dado
5 recubiertas de capas de óxido de metal igualadas, se aplica una capa igualada de azul de Berlin. Esto se efectúa convenientemente recubriendo las escamas de mica o bien las escamas de mica provistas de una capa de óxido de metal, primeramente con una capa igualada de un compuesto de hierro, de
10 difícil solubilidad, transformable en azul de Berlin y esta capa, después, en forma en si conocida, se transforma en azul de Berlin. Convenientemente se procede aquí precipitando la capa compuesta del compuesto de hierro de difícil solubilidad, transformable en azul de Berlin, sobre las escamas de mica,
15 en caso dado recubiertas de óxidos de metales, que se encuentran en una suspensión acuosa, agregandose como mínimo uno de los reactivos de la precipitación tan lentamente que prácticamente todo el precipitado que se forma sea precipitado directamente sobre las escamas. Es especialmente ventajoso
20 transformar el compuesto de hierro de difícil solubilidad en azul de Berlin mediante oxidación y/o reacción con un hexacianoferrato soluble en agua. Si la capa del compuesto de hierro de difícil solubilidad se compone de hexacianoferrato (II) entonces solamente es necesaria una oxidación. En todos
25 los demás casos se deja actuar sobre las partículas recubiertas obtenidas, en suspensión acuosa, un hexacianoferrato hidrosoluble, preferentemente hexacianoferrato potásico (II), en caso dado bajo actuación simultánea y/o ulterior de un agente de oxidación. Especialmente ventajoso es la fijación
30 de capa de azul de Berlin mediante una capa previamente apli-

cada de fosfato de hierro-II ó de hidróxido de óxido de hierro III.

Ya se conocen por cierto procedimientos (véase la patente alemana DBP 1 192 353 y la correspondiente patente US 2 995 459) según los cuales los pigmentos de brillo se pueden colorear directamente mediante la precipitación sobre ellos de precipitados coloreados. Para la precipitación del azul de Berlin estos procedimientos conocidos son sin embargo inadecuados, ya que el azul de Berlin al precipitar directamente forma precipitados coloidales que no se depositan o solo en parte sobre las escamas del pigmento a colorear. Esto conduce a cargas no reproducibles, a considerables dificultades al filtrar y, ante todo, de esta manera no se puede lograr un efecto de brillo nacarado. Sin embargo, si se mantienen las condiciones del procedimiento de la presente invención se obtienen pigmentos coloreados con alto brillo y fuerte intensidad de color.

Los nuevos pigmentos según la presente invención se pueden obtener de todos los pigmentos conocidos a base de escamas de mica. Así se pueden emplear, como materiales de partida, tanto las mismas escamas de mica como también aquellas que además han sido recubiertas de capas de óxido de metal igualadas. Tales pigmentos se encuentran en el mercado y se han descrito, por ejemplo, en la patente alemana 2009566. Se trata por regla general de escamas de mica con un diámetro de unas 2 - 200 micras y un espesor entre 0,1 y 5 micras, preferentemente unas 0,5 micras. Como revestimientos de óxido de metal se emplean, debido al ventajoso índice de refracción, principalmente el dióxido de titanio o bien los aguados de dióxido de titanio y/o dióxido de circonio o bien los aguados

de dióxido de circonio. Un pigmento empleado con especial frecuencia es, por ejemplo, un pigmento de escamas de mica en el cual las escamas de mica de un diámetro de unas 5 - 50 micras y un espesor de unas 0,5 micras están recubiertas igualmente de una capa de dióxido de titanio, en caso dado hidratada, conteniendo la superficie de la mica aproximadamente 50 - 300 mg de TiO_2/m^2 . Estos pigmentos de brillo nacarado conocidos poseen según el espesor de la capa del TiO_2 y/o ZrO_2 precipitada varios colores. Por regla general se trata de productos calcinados. En principio se pueden emplear naturalmente sin embargo también todos los demás pigmentos a base de escamas de mica recubiertas, especialmente también aquellas con otros espesores de capa de TiO_2 y/o ZrO_2 . Además, como materiales de partida a recubrir con azul de Berlin se pueden emplear todos los pigmentos de brillo nacarado que en las capas que se encuentran sobre las escamas de mica contienen ulteriores aditivos de óxidos de metal coloreantes, por ejemplo, de hierro, níquel, cobalto, cromo o vanadio. En caso dado, estas capas pueden contener adicionalmente óxidos de metal no coloreantes, tales como óxido de aluminio u óxido de antimonio. También estos pigmentos son conocidos y se describen, por ejemplo en las patentes alemanas 1 467 468 y 1 959 998.

Sobre estos pigmentos se aplica según la presente invención un revestimiento de azul de Berlin. El azul de Berlin se forma como es sabido en la manera mas simple reuniendo hexacianoferratos con sales de hierro. Para la obtención de los pigmentos de la presente invención ha demostrado ser especialmente ventajoso producir el revestimiento de azul de Berlin recubriendo primeramente las escamas de pigmento con una capa de un compuesto de hierro de difícil solubilidad y

que se puede transformar en azul de Berlin, por ejemplo, por oxidación y/o por reacción con un hexacianoferrato. Esencial es en relación con esto que se emplee un compuesto de hierro de difícil solubilidad que se pueda precipitar en capa lisa sobre las partículas de pigmento. Se ha demostrado que por lo general las sales del hierro-II forman capas lisas mejor que las sales del hierro -III.

Los compuestos de hierro trivalentes conducen fácilmente a precipitados coloidales, razón por la que la conducción de la reacción se dificulta.

En principio se pueden realizar varios procedimientos para la obtención de revestimientos de azul de Berlin según la invención. Se diferencian esencialmente con respecto a la valencia de las sales de hierro empleadas. El efecto lograble es en todos los casos igual, pero los revestimientos coloreados varían según los métodos empleados con relación a la tonalidad de color e intensidad de color, estando aquí dada una amplia posibilidad ulterior para ampliar la gama de colores.

En principio existen las siguientes variantes:

- a) Recubrimiento del producto de partida con una sal de hierro-II de difícil solubilidad; reacción del precipitado formado sobre el pigmento con hexacianoferrato (II) a hexacianoferrato de hierro-II (II) blanco; oxidación de esta capa a azul de Berlin.
- b) Formación de una capa de hexacianoferrato de hierro-II (II) blanco mediante precipitación directa sobre el material de partida; a continuación oxidación a azul de Berlin como en a).
- c) Recubrimiento del producto de partida con una sal de hierro-

rro-II de difícil solubilidad; oxidación de la capa a la sal de hierro-III; reacción con hexacianoferrato (II) al azul de Berlin.

5 d) Recubrimiento del producto de partida con una sal de hierro-III de difícil solubilidad; reacción del precipitado con hexacianoferrato (II) al azul de Berlin.

e) Recubrimiento del producto de partida con una sal de hierro-II de difícil solubilidad; reacción del precipitado con hexacianoferrato (III) al azul de Berlin.

10 Para la práctica y la escala industrial tienen preferencia los métodos a) a c). En el método d) se encuentra la dificultad en el recubrimiento del pigmento de partida ya que los precipitados de los compuestos de hierro trivalentes fácilmente se presentan en forma coloidal. En el método e) 15 ofrece dificultad el mantener la sal de hierro-II precipitada en esta etapa de oxidación, ya que en la ulterior reacción se agita y con ello se presenta normalmente entrada de aire. Asimismo es industrialmente costoso el evitar la oxidación. La proporción del precipitado oxidada se pierde sin embargo 20 para la formación de azul de Berlin, ya que entonces, como es sabido, se forma un compuesto soluble. Además, el hexacianoferrato (III) a emplear en el método d) es relativamente tóxico ya que contrario al hexacianoferrato (II) se descompone fácilmente bajo formación de ácido prúsico.

25 Preferentemente se precipitan como capas los compuestos del hierro de difícil solubilidad en agua fosfato de hierro-(II), fosfato de hierro-(III), hidróxido de hierro-(II), hidróxido de hierro-(III), hidróxido de óxido de hierro-(III), carbonato de hierro-(II) y/o acetato de hierro-(III) básico 30 o también sus mezclas. En caso dado también entran en consi-

deración sus formas parcialmente deshidratadas. Bajo compuestos del hierro de difícil solubilidad se han de entender aquí aquellas sales y óxidos, ó bien hidróxidos o bien hidróxidos de óxidos cuya solubilidad en agua a una temperatura de 20°C es inferior a 0,5 g/l, preferentemente inferior a 0,1 g/l.

La precipitación de estos compuestos del hierro de difícil solubilidad se efectúa mejor bajo condiciones que permitan el desarrollo de una capa igualada y coherente. Esto se logra por ejemplo especialmente bien si se parte de de soluciones de sales del hierro-II, especialmente del sulfato del hierro-II; pero también de sulfatos amónicos del hierro-II ó de haluros del hierro-II. En principio se pueden emplear sin embargo también las sales del hierro-III, tal como $FeCl_3$. Convenientemente se agregan soluciones acuosas, en caso dado acidificadas de estas sales de hierro simultáneamente con una solución acuosa, que suministra el anión del compuesto de difícil solubilidad a formar, a las partículas a recubrir que se encuentran en suspensión acuosa. La concentración de las soluciones de las sales del hierro se encuentra normalmente aproximadamente entre 5 y 500 g/l, preferentemente en unos 10 - 300 g/l. El precipitado mismo se realiza a partir de solución acuosa con pH superiores a 3, preferentemente entre 5 y 9. Si en esta reacción se precipita hexacianoferrato de hierro-II (II), de manera que a continuación solo se realiza una oxidación, entonces la precipitación se puede efectuar también a pH más bajos, por ejemplo, 1 a 6,5. Los pH necesarios se ajustan preferentemente mediante adición de hidróxido alcalino o amónico o también mediante amoníaco gaseoso. El pH se deberá mantener durante el precipitado lo más constante posible. Suministradores de los aniones para

la formación del compuesto de hierro de difícil solubilidad son, preferentemente, los hidróxidos de alcali o las sales alcalinas, por ejemplo, fosfatos, carbonatos, acetatos o hexacianoferratos. Normalmente tienen preferencia las sales sódicas y potásicas. Si el anión necesario para el formador de la capa se suministra por adición de ácido (por ejemplo, ácido fosfórico o CO_2), entonces es necesario recoger el ácido que se libera con objeto de evitar un desplazamiento del pH. Esto se puede efectuar, por ejemplo, por neutralización con alcali o amoniaco, o también mediante adición de tampones. Por lo demás ha demostrado ser en la mayoría de los casos conveniente efectuar la precipitación de los compuestos de difícil solubilidad en presencia de sales tampón. Tales sistemas tampón son, por ejemplo, tampones de fosfato, acetato y/o glicocol de composición conocida. Estos se pueden presentar bien ventajosamente en la suspensión del pigmento o bien ser agregados con la solución de precipitación.

Las condiciones de precipitación se ajustan en forma en si conocida de manera que el precipitado que se forma se precipite inmediatamente y en forma cuantitativa. Además es esencial el evitar un exceso de iones de metal en la suspensión. Por lo tanto, por unidad de tiempo solamente se debe alimentar a la reacción una cantidad que como compuesto de difícil solubilidad pueda ser recogida por unidad de tiempo por la superficie a recubrir. Solamente cuando se evita que existen en la suspensión partículas precipitadas que no estén ligadas a la superficie del pigmento se obtienen capas homogéneas y amorfas de espesor de capa igualado y unitario que son imprescindibles para los pigmentos de alta luminosidad y buen brillo nacarado. Mas detalles para la realización

de la precipitación con objeto de lograr tales capas se encuentran, por ejemplo, en la patente alemana 2 009 566 así como en la solicitud de patente alemana 22 44 298. El espesor de capa de esta capa inicialmente precipitada de un compuesto de hierro de difícil solubilidad no es crítico, pero se encuentra, por lo general, entre 0,1 y 150 nm.

La capa así precipitada, que preferentemente se compone como mínimo parcialmente de compuestos de hierro-II ó de FeOOH, puede ahora, siempre que no se componga ya de hexacianoferrato de hierro-II (II), reaccionar con un hexacianoferrato soluble al azul de Berlin. Esta reacción se efectúa por regla general a un pH entre 3,0 y 6,5. También aquí tiene preferencia una reacción con hexacianoferratos que contengan hierro bivalente, pues estas sales son más estables y menos tóxicas que correspondientes compuestos del hierro-III. Además, los hexacianoferratos que contienen hierro trivalente forman con los iones de hierro-III existentes en la capa un compuesto soluble que es extraído por lavado y por lo tanto se pierde para el pigmento. Preferentes como hexacianoferratos-II son los hexacianoferratos alcalinos o alcalino-térreos de buena solubilidad en agua, por ejemplo, $\text{Na}_4\text{[Fe(CN)}_6\text{]}$, $\text{K}_4\text{[Fe(CN)}_6\text{]}$, $\text{NH}_4\text{[Fe(CN)}_6\text{]}$ así como las correspondientes sales cálcicas y de estroncio. En principio, sin embargo, también es posible el empleo de los correspondientes hexacianoferratos(III).

La solución acuosa del hexacianoferrato se alimenta convenientemente con lentitud y/o en porciones. La velocidad de la reacción disminuye lentamente en el transcurso de la reacción, ya que el hexacianoferrato de hierro de difícil solubilidad formado en la superficie dificulta la ulte-

rior terminación de la reacción.

Si la capa del compuesto de hierro de difícil solubilidad sobre las partículas de pigmento y el hexacianoferrato adicionado contuviesen por lo pronto ambos solo hierro bivalente, se forma como revestimiento liso cristalino sobre las partículas a recubrir hexacianoferrato de hierro-II (II) como precipitado blanco. Este, sin embargo, se oxida con extraordinaria facilidad y se transforma entonces en el azul de Berlín (hexacianoferrato de hierro-III (II)) deseado. Lo mismo vale naturalmente también para el precipitado obtenido por precipitación directa de hexacianoferrato de hierro-II (II) (por ejemplo, de sulfato de hierro-II y hexacianoferrato potásico (II)). En la forma mas sencilla se logra esta oxidación ya mediante agitación de la solución bajo la influencia del oxígeno del aire o, por ejemplo, también al secar al aire el pigmento aislado, recubierto. En principio se pueden adicionar sin embargo también adicionalmente agentes de oxidación, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, nitrato alcalino o nitrato amónico, clorato potásico, clorato sódico, cloro y/o ácido nítrico. Los agentes de oxidación se pueden adicionar tanto en cantidades estequiométricas como también en exceso. Las condiciones de reacción son conocidas por la literatura y no varían del procedimiento standard.

La reacción con los hexacianoferratos se efectúa convenientemente directamente en la mezcla de reacción que se forma al recubrir el producto de partida con el compuesto de hierro de difícil solubilidad. Por regla general no es necesario un aislamiento previo de las partículas recubiertas.

Además ha demostrado ser ventajoso, antes del recubrimiento del producto de partida, de agregar un agente hu-

mectador, preferentemente no iónico. Son adecuados, por ejemplo, agentes humectadores a base de polialquilenglicoles, éteres polioxietilénicos de alcohol graso, ésteres polioxietilénico de ácidos grasos, alquilfenolpoliglicoléteres y celulosas hidroxialquílicas, por ejemplo, celulosa hidroxipropílica.

Los agentes de humectación se agregan por regla general en cantidades entre un 0,01 y 10 %, referido a la suspensión del producto de partida empleado. Los pigmentos obtenidos empleando estos agentes de humectación se destacan por un brillo especialmente bueno y también aquí por una mayor fuerza de color.

El espesor de capa del azul de Berlin sobre los pigmentos depende del espesor de capa del compuesto de hierro de difícil solubilidad previamente precipitado. Por lo general se encuentran los espesores de capa entre 0,1 y 150 nm, preferentemente entre 1 y 70 nm. Los pigmentos de la presente invención contienen por regla general un 0,1 a 25 %, preferentemente un 1 - 15 % aproximadamente de azul de Berlin, referido a la totalidad del pigmento.

Según el procedimiento de la presente invención se obtienen pigmentos con un revestimiento liso e igualado de azul de Berlin que está firmemente adherido sobre el sustrato. Las partículas recubiertas se pueden filtrar con facilidad y se pueden lavar sin dificultad alguna. Los pigmentos lavados se secan a continuación, convenientemente a temperaturas inferiores a 250°C a presión normal o temperaturas correspondientemente inferiores a presión mas reducida.

Siempre que como material de partida se empleen pigmentos de brillo nacarado sin colorear se obtienen según

el procedimiento de la presente invención pigmentos de brillo nacarado de color azul brillante y de alto brillo. Si se parte de pigmentos de brillo nacarado que a su vez ya muestran colores de interferencia se obtienen, según los pigmentos de base empleados distintas tonalidades de azul. Así muestra, por ejemplo, un pigmento de brillo nacarado con color de interferencia azul recubierto de azul de Berlin una tonalidad de azul considerablemente mas intensa, mas fuerte, que un pigmento con brillo de plata recubierto según la presente invención, mientras un pigmento de brillo nacarado con color de interferencia rojo, tratado en forma correspondiente da una tonalidad mas rojiza, uno con color de interferencia verde una tonalidad de azul mas verdoso. En el ángulo de brillo resalta especialmente el color de interferencia del producto de partida empleado. De esta manera se forman efecto resplandecientes, cambiantes entre dos colores, de gran expresividad.

Si como producto de partida se emplean pigmentos de brillo nacarado coloreados mediante aditivos, por ejemplo de óxidos de metal, se obtienen aquí también distintas tonalidades de azul o un correspondiente desplazamiento del color de polvo en que se basan por el azul de Berlin. Mediante recubrimiento de pigmentos de brillo nacarado con color de polvo amarillo con azul de Berlin se obtienen, por ejemplo, según la cantidad de azul de Berlin, pigmentos de brillo nacarado con tonalidades verde oliva en distintas tonalidades.

Si como producto de partida, por el contrario, se emplea mica sin recubrir, sin brillo nacarado, se obtienen pigmentos azules que, debido a su caracter velado para terrenos de aplicación especiales, por ejemplo, en la industria de las lacas, tienen un interes especial.

Todos los pigmentos se pueden emplear como los hasta ahora conocidos, siendo su empleo en la cosmética especialmente atractivo. Para ello se emplean los pigmentos de brillo nacarado por regla general en cantidades entre un 0,1 y 80 % en peso. Formas de preparados son, por ejemplo, polvos, cremas y lápices grasos, por ejemplo, lápices para el sombreado de los párpados (contenido en pigmento, aproximadamente un 5 - 15 %), polvos compactos para sombrear los párpados (contenido en pigmento aproximadamente un 20 - 70 %), preparados líquidos para sombrear los párpados y raya del párpado (contenido en pigmento aproximadamente un 7 - 15 %), lápices labiales (contenido en pigmento aproximadamente un 10 - 20 %), crema de brillo labial para aplicar a pincel (contenido en pigmento aproximadamente un 10 - 15 %), make-up en forma de lápiz (contenido en pigmento aproximadamente un 15 - 25 %), make-up en forma de polvos compactos (contenido en pigmento aproximadamente un 10 - 50 %), make-up en forma de emulsiones (contenido en pigmento aproximadamente un 5 - 10 %), make-up en forma de gel graso (contenido en pigmento aproximadamente un 1 - 5 %), concentrados para baños de espuma con brillo de color (contenido en pigmento aproximadamente un 0,1 - 2 %).

La ventaja de los pigmentos según la presente invención en su aplicación en la cosmética consiste en que se produce un brillo de color excelente, tal y como es deseable para muchos cosméticos decorativos. Además, los pigmentos de la presente invención se caracterizan por su sencilla aplica-

ción como master-batches, ya que aquí, en una sustancia, es-
tan reunidos componentes de color y de brillo que en otro ca-
so exigirían el empleo independiente de pigmentos de color y
de brillo. Como los colorantes por la clase de su obtención
5 están por naturaleza muy finamente repartidos, se suprime en
su incorporación la usual vía a través de un amasamiento a ma-
quina. Además, con los pigmentos de la presente invención se
logra en forma sencilla la incorporación de efectos de color
cambiantes en los productos donde se incorporen. Finalmente
10 se ha de destacar la sencilla y conveniente combinación de
los nuevos pigmentos con los pigmentos de brillo nacarado
sintéticos usuales a base de mica/dióxido de titanio, cloruro
de óxido de bismuto o guanina. Mediante una simple mezcla de
los nuevos pigmentos pulverulentos con los conocidos polvos
15 de brillo nacarado se pueden variar el color y el brillo en
cualquier forma deseada, adaptada a las necesidades de la mo-
da.

Ejemplo 1

a) 15 kg de mica, del tipo Muscovit, tamaño de par-
20 tícula unas 10 - 40 μ , superficie específica unos 3,5 m^2/g
se suspenden en tanta agua desalada en un recipiente de 400
litros de manera que se forma una solución al 10 % que, median-
te adición de una solución ácido clorhídrica al 25 % de tetra-
cloruro de titanio (250 g de $TiCl_4$ /litro y 30 g de HCl/litro)
25 se ajusta a un pH de 2,2. La solución se agita y se calienta
a una temperatura de 75° C, y durante todo el proceso de
recubrimiento se mantiene a esta temperatura.

La solución ácida al 25 % de tetracloruro de tita

5 nio se alimenta a la suspensión a una velocidad de 15 litros/hora. El pH se mantiene constante mediante adición de una solución acuosa al 35 % de NaOH. El recubrimiento está terminado cuando se han consumido 1 kg de tetracloruro de titanio por kg de mica.

El pigmento obtenido se lava con agua desalada, se seca y se recuece durante 30 minutos a 950°C. El pigmento tiene bajo luz incidente color de plata.

10 b) 30 g del pigmento plateado así obtenido se suspenden en 300 cc de agua desalada y la suspensión se calienta a 70°. En la suspensión se disuelven 2,1 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ y 0,8 g de $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Agitando continuamente se vierte entonces una solución de 3,05 g de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en 100 cc de agua. La velocidad de alimentación asciende a 15 130 cc/h.

Durante la reacción se ajusta un pH de 4,0 - 4,5. El color del pigmento se mantiene aquí invariable a pesar de formarse una capa de fosfato de Fe-II. Después de unos 15 minutos se vierte lentamente una solución de 2,43 g de 20 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ en 100 cc de agua. El pH de la suspensión sube aquí a 5,5 - 6,0 y el pigmento adquiere un color ligeramente verdoso. Después de otros 15 minutos se ajusta la suspensión, mediante adición de ácido clorhídrico al 2,5 % a un pH de 3. Seguidamente se agregan, como agente de oxidación, 25 0,12 g de KClO_3 , disueltos en 5 cc de agua. La suspensión se agita aún durante aproximadamente 1 hora y después se deja reposar durante la noche. Al siguiente día se separa por filtración y se lava con agua. El producto obtenido se seca en el armario secador a 120°C. El pigmento azul contiene apro

ximadamente un 5,6 % en peso de azul de Berlin, 26,4 % de TiO_2 y 68 % de mica.

Ejemplo 2

5 30 g del pigmento de mica/ TiO_2 obtenido según el ejemplo 1 a) se recubren análogo al ejemplo 1 b) con fosfato de Fe-II. A continuación se gotea, bajo agitación constante, una solución de 2,43 g de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ en 100 cc de agua. Mediante goteado simultáneo de ácido clorhídrico al 1 % se mantiene el pH constante en 4,0. Ya durante la reac-
10 ción se varia el color del pigmento hacia un azul mas fuerte que al final de la reacción, mediante la adición de HCl y KClO_3 , análogo al ejemplo 1 b) se intensifica más aún. El producto se elabora análogo al ejemplo 1 b). Este contiene aproximadamente un 5,6 % en peso de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, aproximadamen-
15 te un 68 % en peso de mica y aproximadamente un 26,4 % en peso de TiO_2 .

Ejemplo 3

20 30 g de mica de potasa con un diámetro de 10 - 40 u y un espesor de unas 0,5 u se suspenden en 200 cc de agua totalmente desalada bajo adición de 30 mg de agente humectador no ionógeno a base de alquilfenólpoliglicoléteres. La suspensión se calienta a 70°C y se mezcla con 9 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ y 3 g de $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. A esta suspensión se dosifica, bajo fuerte agitación, una solución de 6,6
25 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ y 0,15 cc de H_2SO_4 en 150 cc de agua en el plazo de 45 minutos. En el transcurso de la precipitación baja el pH a aproximadamente 4. A continuación se ajusta mediante adición de ácido clorhídrico diluido (al 3 %) un pH de 3,8.

En el plazo de una hora se dosifica entonces lentamente una solución de 7,5 g de $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ en 150 cc de agua. Al final de la reacción se oxida mediante adición de 0,33 g de $KClO_3$ a un pH de 3,0. La suspensión se sigue agitando aún durante 1 hora y finalmente se deja reposar durante la noche. El pigmento se separa por filtración, se lava bien con agua totalmente desalada y se seca en el armario secador a $130^\circ C$. Contiene aproximadamente un 13 % en peso de azul de Berlin, (lo que corresponde a un espesor de capa de unos 30 nm) y aproximadamente un 85 % en peso de mica.

Ejemplo 4

Como producto de partida se emplea un pigmento de escamas de mica verde oliva obtenido según la patente alemana 1.959.998 que sobre la mica lleva dos capas, componiéndose la capa inferior de unas 50 nm de espesor de aproximadamente un 95 % en peso de TiO_2 y aproximadamente un 5 % en peso de Cr_2O_3 y la capa superior con un espesor de unas 100 nm solo de TiO_2 .

25 kg de este pigmento se suspenden en 280 l de agua desalada y después de agregar 23 g de un agente de humectación no-ionógeno a base de alquilfenolpoliglicoléteres se calienta a $85^\circ C$. Después de alcanzarse esta temperatura se agregan 2,5 kg de $Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$ y 385 g de $CH_3COONa \cdot 3 H_2O$. Seguidamente se dosifica lentamente una solución de 1,84 kg de $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ y 40 cc de ácido sulfúrico en 40 litros de agua. Se agita durante 30 minutos, se ajusta entonces un pH de 3,7 y lentamente y en porciones se agrega una solución de 2,08 kg de $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ en 30 litros de agua. Alimentando simultáneamente ácido clorhídrico al 2,5 % se man

tiene el pH de la suspensión durante la reacción tan reducido de manera que al final de la reacción se alcance un pH de 3,2. El tiempo de reacción asciende a unas 2 horas. La oxidación a azul de Berlin se efectúa mediante introducción y agitación de aire durante unas 2 horas a una temperatura de 85°C. El pigmento se elabora como ya se ha descrito. Muestra con un color del polvo azul verdoso un vivo brillo verde y contiene un 5,5 % en peso de azul de Berlin, 0,9 % de Cr_2O_3 , 52,1 % de TiO_2 y 41,5 % de mica.

10 Ejemplo 5

54 kg del pigmento obtenido según el ejemplo 1 a) se suspenden en 600 litros de agua bajo adición de 50 g de un agente de humectación no ionógeno a base de alquilfenol-poliglicoléteres y la suspensión se calienta a 70°C. Después se agregan 5,4 kg de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ y 1,8 kg de $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Seguidamente se dosifica lentamente una solución de 3,96 kg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ y 90 cc de ácido sulfúrico en 90 litros de agua. Durante la precipitación del fosfato de hierro baja el pH de la suspensión a unos 4,5. Se agita durante 1/2 hora, después se ajusta el pH a 3,7 mediante adición de HCl al 2,5 % y se agrega lentamente y en porciones una solución de 4,5 kg de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ en 60 litros de agua. Vertiendo al mismo tiempo HCl al 2,5 % se mantiene el pH durante la reacción tan reducido de manera que al final de la reacción el pH alcance un valor de 3,2. El tiempo de reacción asciende a unas 2 horas. Durante la reacción del fosfato de hierro precipitado con hexacianoferrato se introduce y agita aire como agente de oxidación, de manera que el colorante azul intenso deseado se forma directamente. Se agita la

suspensión aún durante 1 hora y después se deja reposar. El pigmento se separa por filtración, se lava bien con agua y se seca en el armario secador a 130°C. Contiene éste 5,5 % de azul de Berlin, 68 % de mica y 26,5 % de TiO_2 .

5 Ejemplo 6

Como material de partida se emplea un pigmento de mica/ TiO_2 amarillo-oro que para intensificar el color en la capa de TiO_2 contiene Fe_2O_3 . Este pigmento contiene aproximadamente un 58 % en peso de mica, un 40 % en peso de TiO_2 y un 2 % en peso de Fe_2O_3 .

10

54 kg de este pigmento amarillo-oro de brillo nacarado se suspenden, análogo al ejemplo 5, en 600 litros de agua y se recubren con azul de Berlin. Se obtiene un pigmento de color del polvo verde oliva azulado que en el ángulo de brillo muestra un vivo brillo dorado. Este contiene aproximadamente un 5,5 % en peso de azul de Berlin, 54,7% en peso de mica, 37,9 % en peso de TiO_2 y 1,9 % en peso de Fe_2O_3 . Según el mismo método se puede recubrir con azul de Berlin un pigmento de mica que además de Fe_2O_3 en lugar de TiO_2 contenga ZrO_2 . Se obtiene un pigmento con color de polvo verde oliva azulado que en el ángulo de brillo muestra un brillo amarillo. Este contiene asimismo un 5,5 % en peso de azul de Berlin.

15

20

Ejemplo 7

Como material de partida se emplea un pigmento de mica/ TiO_2 que con un contenido en TiO_2 de un 41 % muestra un color de interferencia violeta (espesor de la capa de TiO_2 unas 100 nm).

25

54 kg de este pigmento se suspenden análogo al ejemplo 5 en 600 litros de agua y se recubren con azul de Berlin. Se obtiene un pigmento azul intenso que en el ángulo de brillo cambia a violeta. Este contiene aproximadamente un 5,5 % en peso de azul de Berlin.

Ejemplo 8

6 kg de mica de potasa con un diámetro de plaquitas de unas 10 - 30 μ y un espesor de unas 0,5 μ se suspenden en 200 litros de agua. La suspensión se calienta a 70°C y el pH se ajusta con lejía sódica ó bien ácido clorhídrico a 6,0. Bajo introducción de una fuerte corriente de aire se dosifica lentamente una solución de 440 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ y 4,4 cc de H_2SO_4 en 8 litros de agua, con lo que el pH de la suspensión se mantiene constante mediante introducción simultánea de lejía sódica diluida. El α - FeOOH que se forma se deposita como capa lisa e igualada sobre las escamas de mica.

Las escamas de mica así recubiertas se hacen reaccionar análogo al ejemplo 5 con hexacianoferrato potásico con lo que se forma azul de Berlin. Después de lavar y secar se obtiene un pigmento de color azul intenso que contiene aproximadamente un 5,5 % en peso de azul de Berlin y un 94,5 % en peso de mica.

En forma análoga se puede obtener el pigmento si en lugar de α - FeOOH se precipita una capa de γ - FeOOH a temperatura ambiente y un pH de 7,5.

Ejemplo 9

Análogo al ejemplo 8 se recubre con azul de Berlin un pigmento de brillo nacarado a base de escamas de mica recubiertas de TiO_2 que se compone de un 50 % de TiO_2 y un

50 % de mica y que muestra un color de interferencia azul. El pigmento de brillo nacarado así obtenido tiene con un color del polvo intensamente azul un brillo azul vivo y contiene además de un 5,6 % en peso de azul de Berlin un 47,2 % en peso de mica y un 47,2 % en peso de TiO_2 .

Ejemplo 10

30 g del pigmento de mica/ TiO_2 obtenido según el ejemplo 1 a) se suspenden en 300 cc de sal totalmente desalada y la suspensión se calienta a 70° . Mediante adición de una solución ácida de $TiCl_4$ análogo al ejemplo 1 a) se ajusta a un pH de aproximadamente 5. A esta suspensión se le dosifica lentamente a igual velocidad de alimentación, bajo agitación, simultáneamente una solución de 2,2 g de $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ y 0,1 cc de ácido sulfúrico concentrado en 150 cc de agua y una solución de 2,43 g de $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ en 150 cc de agua. Mediante adición simultánea de lejía sódica al 3 % se mantiene un pH constante de 5. Las partículas de pigmento adquieren durante el recubrimiento un color verde-blancuzco. Se agregan 0,12 g de $KClO_3$ y mediante adición de ácido clorhídrico al 10 % se ajusta un pH de 3. La suspensión se mantiene durante algunas horas a $70^\circ C$ y se agita continuamente. El azul de Berlin que se forma tiñe las partículas de azul fuerte al mismo tiempo que se mantiene el brillo nacarado plateado. El pigmento se filtra análogo al ejemplo 1 b), se lava y se seca. Este contiene aproximadamente un 5,6 % en peso de azul de Berlin, un 26,4 % de TiO_2 y un 68 % de mica.

Empleo de los pigmentos

A. Lápiz para el sombreado de los párpados con brillo nacara-

do

	Pigmento según el ejemplo 1	10 %
5	Aceite de ricino	15 %
	Perfume	0,5 %
	Masa básica cera/aceite	74,5 %

Composición de la masa básica cera/aceite:

	Cera de abejas	12,5 %
10	Cera de carnauba	6,2 %
	Parafina dura	6,2 %
	Alcohol cetílico	3,7 %
	Vaselina blanca	2,5 %
	Cera de lana	2,5 %
15	Parafina	1,2 %
	Miristato isopropílico	10,0 %
	Aceite de ricino	55,05 %
	p-hidroxibenzoato de propilo	0,1 %
	Antioxidante	0,05 %

20 B. Polvo compacto para sombrear los párpados con brillo na-

carado

	Pigmento según el ejemplo 4	50 %
	Talco	29,5 %
	Caolina	3 %
25	Estearato de calcio	5 %
	Fécula de maiz	3 %
	Lanolato isopropílico	6 %

Miristato isopropílico	3 %
Perfume	0,5 %

C. Sombreado de los párpados y raya del párpado, líquido

	Pigmento según el ejemplo 6	12 %
5	1,2-propilenglicol	20 %
	Silicato de magnesio-aluminio	2,5 %
	Agua	65,5 %

D. Concentrado para baño de espuma con brillo nacarado

	Pigmento según el ejemplo 8	0,2 %
10	Acido silícico, finamente disperso 1 + 9, amasado con agua	10 %
	Agua, totalmente desalada	8,3 %
	Acido cítrico	1 %
	Perfume, hidrosoluble	1,5 %
15	Lauriletersulfato sódico	15 %
	Sulfato de éter de alcohol graso amónico	60 %
	Dietanolamida de ácido graso de coco	4 %

E. Placa para botones

20 El pigmento según el ejemplo 9 se amasa con el
doble de su cantidad de una mezcla de partes iguales de n-bu-
tilacetato, etilenglicolmonoetiléter y ftalato dibutílico.
De la suspensión así obtenida se mezclan 2,5 g con 250 g de
una resina de poliéster insaturada y el preparado se hace
25 endurecer en un tambor centrifugador después de agregar un
0,4 % de una solución al 1 % de octoato de cobalto y un 2,4 %
de un peróxido de cetona al 50 %. Después del endurecimiento

se obtiene una placa de poliéster con un caracter de brillo nacarado igualado con un brillo azul-verdoso, de la cual se pueden fabricar por ejemplo botones.

F. Pigmentación de termoplásticos,

5 10 kg de poliestireno se mezclan con 50 g de ftalato dibutílico y se mezcla íntimamente durante 15 minutos. Después de agregar 100 g del pigmento obtenido según el ejemplo 5 se sigue agitando intensamente durante otra media hora. La mezcla obtenida se extruye entonces en una máquina de
10 colada por extrusión de tornillo-sin a unos 200° C a plaquitas de escalones que poseen un brillo nacarado muy bueno y un color azul agradable.

G. Lacas pigmentadas

15 30 partes de lana de colodión (al 22 % en acetato de butilo, 40 partes de resina alquídica de aceite largo a base de ácidos grasos sintéticos (al 75 % en bencina de lacas), 10 partes de tolueno, 4 partes de glicolato de butilo y 2 partes de secante de cobalto se juntan y se agita. 2 partes del pigmento obtenido según el ejemplo 8 se humedecen con 4 partes
20 de acetato de butilo y se agrega al preparado. Después de mezclar a fondo se pulveriza la laca sobre chapas imprimadas. Al secar se forma una película lisa con muy buen brillo nacarado.

NOTA

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe

5 hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas
son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no
alteren su principio fundamental. También se hace constar que
el invento corresponde a una solicitud de patente presenta-
da en la República Federal Alemana con fecha 17 de marzo de
1973 bajo el número P 23 13 332, acogiéndose por lo tanto
a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales
en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido
invento y por lo que se solli cita Patente de Invención en Es-
10 paña por 20 años: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PIGMEN-
TOS COLOREADOS caracterizándose por lo siguiente:

1. Procedimiento para la obtención de pigmentos co-
loreados a base de escamas de mica en caso dado recubiertas
de capas de óxido de metal, mediante aplicación de un reves-
15 timiento coloreado y en caso dado ulterior lavado y secado,
caracterizado porque sobre las escamas de mica, en caso dado
recubiertas, se aplica un revestimiento igualado de azul de
Berlin.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
20 rizado porque el azul de Berlin se aplica en espesores de ca-
pa de 0,1 a 150 nm.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2,
caracterizado porque las escamas de mica, en caso dado re-
cubiertas, primeramente se recubren con una capa igualada de
25 un compuesto de hierro de difícil solubilidad, transformable
en azul de Berlin y después esta capa se transforma en forma
en si conocida en azul de Berlin.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la capa compuesta del compuesto de hierro de difícil solubilidad, transformable en azul de Berlin, se precipita sobre las escamas de mica que se encuentran en suspensión acuosa y en caso dado recubiertas de óxidos de metal, agregándose como mínimo uno de los reactivos de la precipitación tan lentamente de manera que prácticamente todo el precipitado que se forma sea precipitado directamente sobre las escamas.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el compuesto de hierro transformable en azul de Berlin es hexacianoferrato de hierro-II (II), fosfato de hierro-II, fosfato de hierro-III, hidróxido de hierro-II, hidróxido de hierro-III, hidróxido de óxido de hierro-III, carbonato de hierro-II y/o acetato de hierro-III básico.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el compuesto de hierro de difícil solubilidad se transforma por oxidación y/o reacción con un hexacianoferrato hidrosoluble en azul de Berlin.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque las partículas recubiertas de una capa de fosfato de hierro-II, fosfato de hierro-III, hidróxido de hierro-II, hidróxido de hierro-III, hidróxido de óxido de hierro-III, carbonato de hierro-II y/o acetato de hierro-III básico se hacen reaccionar en suspensión acuosa con un hexacianoferrato hidrosoluble, en caso dado bajo actuación simultánea o ulterior de un agente de oxidación.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque como compuesto de hierro de difícil solubilidad se emplea fosfato de hierro-II y/o hidróxido de óxido de hierro-III.
- 5 9. Procedimiento según las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado porque como hexacianoferrato hidrosoluble se emplea hexacianoferrato potásico (II).
- 10 10. Procedimiento según las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado porque la formación del azul de Berlin se efectúa por reacción con un hexacianoferrato hidrosoluble a un pH entre 3 y 6,5.
- 15 11. Procedimiento según las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado porque las partículas recubiertas de hexacianoferrato de hierro-II (II) se tratan con un agente de oxidación.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 a 11, caracterizado porque como agente de oxidación se emplea oxígeno o bien aire.
- 20 13. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12 caracterizado porque a la solución de reacción se le agrega un 0,01 a 10 % de un agente humectador no iónico
14. Procedimiento para la obtención de pigmentos coloreados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

10 MAR. 1976

MERCK PATENT GESELLSCHAFT
MIR BESCHRÄNKTER HAFTUNG

L. GOMEZ ACEBO Y MOJEN
p. p. Firmado: L. Gasta Fernández

