

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

448122

(19) ES	(11) NÚMERO	(10) A1
	(21)	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

<p>(30) PRIORIDADES: (31) NÚMERO</p> <p>P 25 22 572.3</p>	<p>(32) FECHA</p> <p>22.5.75</p>	<p>(33) PAIS</p> <p>Alemania</p>
---	----------------------------------	----------------------------------

<p>(47) FECHA DE PUBLICIDAD</p>	<p>(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL</p> <p>CO9C; G08K; CO9D</p>	<p>(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA</p>
---------------------------------	---	---

(54) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PIGMENTOS DE BRILLO ANACARADO.

(71) SOLICITANTE (S)

MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRANKTER HAFTUNG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

61 Darmstadt 2, República Federal Alemana

(72) INVENTOR (ES)

Dr. Reiner Esselborn y Dr. Horst Bernhard.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO

Ya se conocen una serie de pigmentos de brillo anacarado a base de escamas de mica recubiertas de óxidos metálicos, por ejemplo, por las patentes alemanas 1 467 468, 1 959 998, 2 009 566 y la publicación alemana DOS 2 214 545. Para fines de aplicación especiales, sin embargo, la estabilidad a la luz y la estabilidad a los agentes atmosféricos de todos estos pigmentos sigue siendo deficiente. Esto es debido, ante todo, a que en estos pigmentos el TiO_2 está presente en la modificación anatasa, que evidentemente es favorecida por la base de mica.

También se conocen pigmentos de brillo anacarado a base de escamas de mica, que además de TiO_2 contienen SnO_2 . Aquí se presenta el óxido de estaño bien como revestimiento superficial sobre el TiO_2 o como precipitado mixto con TiO_2 (por ejemplo, patente alemana P 1467.468). La comprobación gráfica por rayos X de tales pigmentos indica que el TiO_2 a pesar del contenido en estaño se encuentra en la modificación anatasa. Según la publicación alemana DOS 2 214 545 tienen preferencia los pigmentos, en los cuales la capa de óxido metálico se compone principalmente de TiO_2 en forma de rutilo con una reducida cantidad de óxido de estaño, debiendo ser superior la concentración del óxido de estaño en las regiones directamente adyacentes a la mica. El contenido en SnO_2 de la capa de óxido metálico deberá ascender preferentemente a un 0,5 hasta 5 % en peso, en ningún caso, sin embargo, a más de un 20 % en peso. Se ha demostrado, sin embargo, que estos pigmentos no contienen ni totalmente ni en forma reproducible el TiO_2 en la forma de rutilo, sino que éste se presenta también muy frecuentemente, como mínimo parcialmente, en forma de anatasa. Así, se indica también en la publicación alemana DOS 2 214 545, que

el TiO_2 se encuentra "esencialmente en forma de rutilo".

5 Por lo tanto, se conocía desde hace tiempo que, por una parte, el SnO_2 actúa como catalizador para la transformación de anatasa en rutilo y que, por otra parte, la mica favorece la formación de la modificación anatasa del TiO_2 ; no existe, sin embargo, una solución satisfactoria del problema para la obtención de pigmentos conteniendo rutilo.

10 La presente invención tenía, por lo tanto, el cometido de poner a disposición pigmentos de brillo anacarado a base de escamas de mica recubiertas de TiO_2 con propiedades mejoradas, en las cuales el TiO_2 se encuentre totalmente y con seguridad en forma de rutilo, y esto también con mayores espesores de capa de TiO_2 , tal y como se necesitan para
15 los pigmentos de brillo con colores de interferencia. El TiO_2 en forma de rutilo presenta, en comparación con la modificación anatasa, generalmente existente en estos pigmentos, considerables ventajas en la técnica de aplicación. Además presentan una mejor estabilidad a la luz y a los
20 agentes atmosféricos.

25 Se ha descubierto ahora que se obtienen pigmentos de mica con propiedades mejoradas si las capas de óxido metálico se disponen sobre las escamas de mica en una secuencia determinada y se cuida de que el TiO_2 se presente exclusivamente en forma de rutilo. Esta disposición, que comienza como mínimo con la secuencia rutilo/ SnO_2 /rutilo se puede continuar también en forma de sandwich. Además, todas las capas de óxido metálico, especialmente las capas de SnO_2 , pueden contener adicionalmente aún reducidas cantidades de
30 óxido de aluminio.

Tales pigmentos no han sido descritos hasta ahora. La disposición según la presente invención de las capas es esencial. Sorprendentemente se ha demostrado que la capa más baja, que asienta directamente sobre la mica, deberá tener un reducido espesor para suministrar pigmentos de rutilo impecables. Ya las capas más delgadas, que no se pueden medir con suficiente exactitud, han demostrado ser suficientes para suministrar en esta relación pigmentos con capas de rutilo impecables. En general, se presentan los espesores de capa entre 0,1 y 25 nm. Si bien, la capa de TiO_2 que asienta directamente sobre la mica está sometida a la influencia inductora de anatasa de la mica cuida, sin embargo, evidentemente de un buen e igualado recubrimiento de la superficie de la mica como condición previa para un recubrimiento igualado con SnO_2 . Esta se transforma al recocer según el diagrama de rayos X totalmente en forma rutilo.

Sobre las escamas de mica así cubiertas con TiO_2 o bien sus acuatos se aplica a continuación una capa intermedia de SnO_2 . Esta tiene un espesor de capa de unos 2 a 25 nm. Esta capa de SnO_2 pueden contener según una forma de ejecución especialmente preferente de la presente invención sola o asimismo como las capas de TiO_2 aún reducidas cantidades de Al_2O_3 o bien sus acuatos. En total, asciende el contenido en SnO_2 de las capas de óxido metálico que se encuentran sobre la mica como mínimo un 5 % en peso, preferentemente hasta aproximadamente 8 a 30 % en peso. Técnicamente posible, pero, en la mayoría de los casos, antieconómicos son contenidos en SnO_2 de las capas de óxido metálico de hasta un 90 % en peso.

Según la presente invención se ha previsto sobre

POOR
QUALITY

esta capa de SnO_2 una ulterior capa de TiO_2 , que en el pigmento está también totalmente presente en forma de rutilo. Siempre que no se hayan previsto ulteriores capas intermedias representa esta capa convenientemente la capa de cobertura. El espesor de esta capa depende exclusivamente del color de interferencia deseado del pigmento. Por regla general, se encuentran los espesores de capa entre 20 y 200 nm. Estos valores no son, sin embargo, limitativos, ya que, como se ha indicado, solamente es decisivo el color deseado. Así se puede, en principio, precipitar cualquier cantidad o bien espesor de capa, que hasta ahora era usual para los pigmentos de mica/ TiO_2 que se encuentran en múltiple número en el mercado.

Según la invención se pueden aplicar también varias capas de óxido de estaño alternativamente con capas de TiO_2 sobre las plaquitas de mica, de manera que se forma una estructura sandwich en caso dado múltiple. En este caso, se determina el color de interferencia del pigmento por la constitución total de las capas de óxido de metal. Las cantidades de óxido para ello necesarias o bien los espesores de capa se desprenden del índice de refracción de los óxidos y se pueden calcular según normas conocidas. Esencial es solamente que la capa inferior sea una capa de TiO_2 delgada. Como capa de cobertura puede actuar tanto una capa de rutilo como también una capa de SnO_2 , si bien, por regla general, se da preferencia a una capa de cobertura de rutilo. En caso deseado, pueden presentar todas las capas o capas individuales un contenido en Al_2O_3 .

El objeto de la invención son, por lo tanto, pigmentos de brillo nacarado a base de escamas de mica recu-

5 biertas de varias capas de óxido de metal, componiéndose las capas de óxido de metal de TiO_2 y SnO_2 , que se caracterizan porque las capas se disponen alternativamente y se componen de la secuencia rutilo/ SnO_2 /rutilo. Esta disposición de las capas se puede repetir varias veces en forma de sandwich y terminar también con SnO_2 como capa de cobertura.

10 Objeto de la invención es, asimismo, el procedimiento para la obtención de tales pigmentos mediante recubrimiento de escamas de mica recubiertas de dióxido de titanio o bien de sus acuatos, donde los acuatos de óxido de metal se precipitan de soluciones salinas sobre las escamas de mica y a continuación, los productos obtenidos se lavan y recuecen, caracterizado porque sobre las escamas de mica recubiertas de una capa de acuatado de hidróxido de titanio,
15 delgada se precipita como mínimo un vez primeramente una capa de hidróxido de estaño desde una solución salina de estañoII y, a continuación, sobre ésta desde una solución salina de titanio una capa de acuatado de hidróxido de titanio. La precipitación de la capa de hidróxido de estaño se
20 deberá efectuar en presencia de un agente de oxidación. En caso dado, se puede precipitar, en cada caso, en presencia de una sal de aluminio.

25 El recubrimiento de las escamas de mica se efectúa según los métodos para ello usuales. La mica a recubrir se suspende normalmente en agua desalada y se calienta a temperaturas más altas, por ejemplo, a unos 40 hasta $95^{\circ}C$. La primera capa de TiO_2 se precipita entonces por precipitación de hidróxido de titanio o bien de sus acuatos a partir de soluciones de sal de titanio, por ejemplo, de sulfato tánico o cloruro de titanio. Las condiciones de reacción
30

están suficientemente descritas en la literatura, por ejemplo, en la patente alemana 2 009 566. Esta capa de TiO_2 primeramente precipitada deberá ser lo más delgada posible para suministrar un pigmento, que determinado por rayos X
5 contenga rutilo puro. La cantidad de sal de titanio necesaria para la superficie de mica seleccionada se puede calcular en la forma usual. El recubrimiento se interrumpe cuando se haya alcanzado el espesor de capa deseado, que deberá ascender como máximo a 25 nm.

10 A continuación se efectúa el precipitado del hidróxido de estaño. Contrario a las indicaciones en la literatura previamente conocida el recubrimiento de las escamas de mica recubiertas de TiO_2 bajo formación de pigmentos de brillo nacarado no se efectúa con soluciones de sal de SnIV
15 sino con soluciones de sal de SnII en presencia de un agente de oxidación. Esencial para este procedimiento es evidente que la oxidación se efectúe sólo lentamente y durante el precipitado. Bajo estas condiciones se obtienen capas de hidrato de dióxido de estaño sorprendentemente lisas y esto
20 con una igualdad hasta ahora no alcanzable.

Se ha demostrado además que, sorprendentemente, para lograr capas impecables es conveniente la adición de una reducida cantidad de sales de aluminio, de las cuales
25 más adelante se forma Al_2O_3 . Si bien, la influencia de los iones de aluminio y/o del óxido de aluminio o bien de sus acuosos no ha podido ser aclarada totalmente, son de destacar especialmente tres fenómenos. Sorprendentemente evita la precipitación simultánea de acuosos de hidróxido de aluminio la formación de grietas, que frecuentemente se presentan al recocer las capas de acuato de dióxido de estaño que
30

contienen mucha agua. Además, parece fomentar la adición de las sales de aluminio la formación de capas de dióxido de estaño lisas y la precipitación cuantitativa de los precipitados sobre la superficie de la mica.

5 Para el precipitado de la capa que contiene estaño se ajusta la suspensión que contiene las escamas de mica recubiertas con acuatos de TiO_2 mediante adición de un ácido, por ejemplo, ácido clorhídrico, a un pH de 0,5 a 3,0, preferentemente aproximadamente 1,0 a 2,5. La dosifi-

10 cación de la solución de sal de estaño se efectuará entonces de manera que el precipitado que se forma se precipite inmediatamente y en forma cuantitativa. Por lo tanto, por unidad de tiempo solamente se debe alimentar una cantidad tal de las soluciones salinas a la reacción como la capa

15 a recubrir puede recoger por unidad de tiempo. A la suspensión calentada se le dosifica entonces lentamente una solución acuosa de las sales de estaño. La solución acuosa de las sales de estaño se ajusta en la forma usual, por ejemplo, mediante ácido clorhídrico, a una molaridad en ácido

20 entre 0,1 y 5. Como sales de estaño entran especialmente en consideración el cloruro de estañoII y el sulfato de estaño-II. El anión, sin embargo, no es crítico. Las concentraciones de las soluciones salinas de estañoII se pueden variar entre amplios márgenes, pero, por lo general, se encuentran

25 por razones de conveniencia entre 0,1 y 3 moles por litro.

La solución salina puede contener además sales de aluminio hidrosolubles. Son adecuadas, por ejemplo, el cloruro, acetato, nitrato y sulfato de aluminio, así como las sales alcalinas del aluminio, tales como el sulfato potásico, sódico o amónico del aluminio. Convenientemente se agregan aproximadamente 0,01 a 2 moles de Al por mol de Sn^{2+} ,

30

preferentemente unos 0,1 a 1 mol. Por lo general, se empleará convenientemente una solución salina, que contenga tanto sales de estaño como también de aluminio. Fundamentalmente se pueden alimentar naturalmente también soluciones salinas independientes. Cuando se agregan sales de aluminio deberán, en todos los casos, estar presentes ambos iones metálicos durante la precipitación en la solución. Sorprendentemente se logran los efectos deseados ya en presencia de sólo huellas de iones de Al. Esto resulta sorprendente, ya que sólo una parte muy reducida de los iones de Al existentes en la precipitación o bien formación de los productos de hidrólisis resultan incorporados en el pigmento. Mientras los iones de estaño se precipitan cuantitativamente sobre las plaquitas de mica, queda una parte muy considerable de los iones de Al retenidos en la solución de precipitación.

En determinadas formas de llevar la reacción se puede hallar, por ejemplo, hasta un 96 % de la sal de Al empleada por retitración en la solución. Una cosa parecida vale para la adición de iones de aluminio a las soluciones de sal de titanio. Tales aditivos son aquí en sí conocidos, el contenido en Al_2O_3 en las capas de TiO_2 no es, sin embargo, esencial en los pigmentos de la presente invención. Fundamentalmente pueden contener tanto la solución salina para la precipitación de la primera capa delgada de TiO_2 , así como también aquélla para las ulteriores capas o también sólo una de éstas, reducidas cantidades de sales de aluminio hidrosolubles, que suministran Al_2O_3 en la capa de óxido metálico. En caso de que para la capa de SnO_2 se emplease una adición de iones de Al, se incorporarán, por ejemplo, también sin ulterior adición de sales de Al, por los iones de Al existentes en la solución del precipitado, Al_2O_3

en las ulteriores capas de TiO_2 . Las sales de Al se pueden agregar tanto a las soluciones de sal de titanio como alimentarse por separado.

5 El precipitado de los acuosos de dióxido de estaño se efectúa además en presencia de un agente de oxidación. Este puede estar presente tanto en la solución salina como también ser alimentado por separado. Como agentes de oxidación entran en consideración fundamentalmente todos los que puedan oxidar los iones de Sn^{II} a iones Sn^{IV} , por ejemplo, 10 aire, oxígeno, H_2O_2 y los hipocloritos. Han demostrado ser especialmente convenientes, además del peróxido de hidrógeno, los cloratos, especialmente el clorato potásico. El agente de oxidación se agrega convenientemente en cantidades aproximadamente equivalentes correspondientes a la solución de sal de estaño empleada. Las concentraciones no son 15 aquí, sin embargo, críticas, ya que por la agitación se puede introducir adicionalmente oxígeno del aire para la oxidación. Por esta razón, se puede emplear el agente de oxidación también en defecto o en exceso. Las condiciones óptimas para cada caso se pueden determinar fácilmente mediante ensayos de rutina. Convenientemente se separa la solución acuosa del agente de oxidación de la solución de sal metálica, pero se alimenta simultáneamente. Normalmente se 20 evitará la introducción de ulteriores iones extraños a través del agente de oxidación, pues su influencia pudiera repercutir desventajosamente. 25

Ha demostrado ser conveniente mantener el pH lo más constante posible durante todo el precipitado. Para esta finalidad se puede dosificar lentamente, según necesidades, por ejemplo, hidróxido alcalino acuoso o hidróxido amó- 30

nico, preferentemente lejía sódica diluída o también amoníaco gaseoso. La obtención de los pigmentos de rutilo de la presente invención y su calidad se basa en gran parte en el proceso de recubrimiento especial, con el cual ha sido precipitado el hidróxido de estaño. Hasta ahora no era posible el recubrimiento con capas igualadas de SnO_2 y con ello una fabricación fiable de pigmentos de rutilo puros.

Para pigmentos con sólo tres capas se precipita entonces, a continuación, la capa de TiO_2 donadora de color en el espesor de capa deseado según métodos standard, convenientemente después de una pausa de unos 10 a 60 minutos para completar la hidrólisis de las sales de estaño. Con respecto a las condiciones de reacción se hace aquí nuevamente referencia a los procedimientos publicados en la patente alemana 2 009 566. El precipitado se efectúa, al igual que para la aplicación de la primera capa, a partir de soluciones de sal de titanio con valores pH entre 0,5 y 5,0 y a temperaturas entre unos 50 y 100°C . Al alcanzarse el espesor de capa deseado se interrumpe el recubrimiento. Durante el recubrimiento se pasará, según aumenta el espesor de capa, la escala de colores conocida por los pigmentos de brillo anacarado usuales.

Como valores directrices sean mencionados los siguientes espesores de capa:

Color de interferencia	Espesor de la 2ª capa de TiO_2 en nm
plata	unos 40
amarillo	unos 55
rojo	unos 85
violeta	unos 95

	Color de interferencia	Espesor de la 2ª capa de TiO_2 en nm
	azul	unos 120
5	verde	unos 150

10 Con capas más gruesas se presentan los colores de mayor magnitud. En los pigmentos con más de tres capas se precipitan alternativamente las capas conteniendo Ti y conteniendo Sn. En principio, se emplean en cada caso las mismas condiciones de reacción conocidas por el especialista.

15 Todos los precipitados se realizan de manera que, en cada caso, se mantengan constantes durante todo el recubrimiento los valores de temperatura y de pH. Además, la dosificación de los componentes de reacción se efectúa a una velocidad, en la que el precipitado que se forma se precipite, en cada caso, inmediatamente y cuantitativamente. Por unidad de tiempo se alimentará a la reacción sólo una cantidad tal de reactantes como la superficie de mica a recubrir sea capaz de recoger por unidad de tiempo. Preferentemente se efectúan los distintos precipitados consecutivamente sin aislar los productos intermedios que se forman, si bien, en principio, es posible una separación, lavado y, en caso dado, recocido de los productos después de cada precipitado, cosa que, sin embargo, no se realiza por razones de economía. El precipitado de las capas alternantes se efectúa entonces, en cada caso, en igual forma, actuando como
25 capa de cobertura bien - preferentemente - TiO_2 o también SnO_2 .

30 Las escamas de mica recubiertas se separan en la forma usual de la mezcla de reacción, se lavan bien con agua

y se secan. A continuación se efectúa un proceso de recocido de unos 10 minutos hasta unas 4 horas, empleándose temperaturas hasta unos 1100° , preferentemente entre unos 600 y 1000° . Después de este tratamiento se obtienen pigmentos de rutilo, que en su imagen de rayos X ya no presentan líneas de anatasa.

Los nuevos pigmentos de la presente invención se pueden obtener de las escamas de mica usuales para esta finalidad. La mica empleada con más frecuencia es la muscovita. Por regla general, poseen las escamas de mica un diámetro de unas 5 hasta 200 micras y un espesor de unas 0,1 a 5 micras, preferentemente unas 0,5 micras.

Los nuevos pigmentos contienen, según la tonalidad de color deseada, unas capas de óxido de metal sobre las escamas de mica en un espesor de unas 20 hasta unas 200 nm, correspondientes a un contenido en óxido de metal desde aproximadamente un 10 hasta aproximadamente un 90 % en peso. Los pigmentos con un contenido en óxido de metal esencialmente inferior a un 5 % no tienen, por regla general, la calidad de brillo anacarado deseado. Una determinación del óxido de aluminio contenido en la capa de óxido de metal prácticamente no es posible, ya que también en la mica está contenido aluminio. Lo esencial no es tampoco un determinado contenido en Al_2O_3 en la capa de óxido de metal, sino la presencia de iones de Al durante la precipitación de los productos de hidrólisis formados de las sales de estaño. Por los valores obtenidos por la retitración se puede deducir, sin embargo, que la proporción de Al_2O_3 en la capa de SnO_2 del pigmento terminado varía entre residuos (por ejemplo, 0,001 % en peso) y un 10 %, no sobrepasándose, sin em-

bargo, en la mayoría de los casos un 7 %.

Representantes típicos de los pigmentos de la presente invención con la constitución mica/rutilo/ SnO_2 /rutilo contienen, por regla general, aproximadamente

- 5 25 a 90 % en peso de mica
7 a 70 % en peso de TiO_2 (rutilo)
3 a 25 % en peso de SnO_2 .

10 Según el espesor de las capas de óxido de metal seleccionadas se pueden obtener, sin embargo, también pigmentos que varían considerablemente de los valores de análisis arriba indicados.

15 Los pigmentos según la invención se pueden emplear como los pigmentos hasta ahora conocidos. Son especialmente adecuados aquellos terrenos de aplicación donde la solidez a la luz está en primer plano (por ejemplo, lacas para automóviles) o en la cosmética donde se desean tonalidades de color determinadas y muy diferenciadas. También son bien adecuados para teñir materiales sintéticos. La concentración en los preparados varía según el terreno de aplicación
20 en amplios márgenes entre un 0,1 y 80 %.

Además, se pueden emplear como productos de partida para la obtención de ulteriores pigmentos de brillo nacarado. Así se pueden recubrir, por ejemplo, los nuevos pigmentos ventajosamente en forma conocida con una o varias ulteriores capas, por ejemplo, con silicatos, óxidos de hierro, óxidos de cromo, Al_2O_3 , dióxido de circonio, así como colorantes y/o lacas de color, especialmente lacas de color de Al.
25

Ejemplo 1

60 g de mica potásica (diámetro de 20-40 μ) se suspenden en 1,5 l de agua totalmente desalada. Mediante la dosificación de ácido clorhídrico diluído se ajusta un pH de 2,2 y la suspensión se calienta a 75°C. Después se dosifican lentamente 30 cc de una solución de 150 g de $TiCl_4$ y 50 g de HCl por litro (solución I) y mediante introducción simultánea de una lejía sódica al 15 % se mantiene constante el pH en 2,2. Después de una pausa de unos 10 minutos se dosifican lentamente 300 cc de una solución de cloruro de estaño (19,1 g de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ por litro de ácido clorhídrico al 5 %, solución II) simultáneamente con 300 cc de una solución de clorato potásico (4,3 g de $KClO_3$ por litro), y mediante introducción simultánea de lejía sódica al 15 % se mantiene constante el pH en 2,2.

Después de volver a interrumpir durante aproximadamente 1/2 hora se vuelve verter solución I manteniendo constante el pH. Después de agregar unos 270 cc de solución I alcanza el pigmento un brillo nacarado plateado fuerte. Se suprime el recubrimiento y la suspensión se sigue agitando aún durante aproximadamente 1 hora a 75°C. A continuación se separa el pigmento por filtración, se lava con agua totalmente desalada hasta estar libre de sal, se seca y se recuece durante 1/2 hora a 950°C. El pigmento muestra un brillo nacarado plateado fuerte. La comprobación por rayos X demuestra que el TiO_2 está presente en forma de rutilo. El pigmento se compone en un 72,4 % de mica, en un 23,0 % de TiO_2 y en 4,6 % de dióxido de estaño.

Ejemplo 2

Se necesitan las siguientes soluciones:

5 Solución I: El tetracloruro de titanio se disuelven en ácido clorhídrico, de manera que se forme una solución que contenga un 15 % de $TiCl_4$ y un 4 % de HCl.

Solución II: 38,2 g de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ se disuelven en 1000 cc de ácido clorhídrico al 5 %.

Solución III: 8,3 g de $KClO_3$ se disuelven en 1000 cc de agua.

10 60 g de mica potásica (diámetro 10-40 μ) se suspenden en 2 l de agua totalmente desalada y el pH de la suspensión se ajusta a 2,2 mediante adición de solución I. A continuación se calienta la suspensión a 70°C bajo agitación. Se dosifican entonces lentamente 30 cc de la solución I. Mediante introducción simultánea de lejía sódica al 15 %
15 se mantiene constante el pH en 2,2. Después de interrumpir durante aproximadamente 1/4 de hora, durante la cual se sigue agitando, se vierten simultáneamente la solución II y la solución III lentamente con una velocidad aproximadamente igual, mientras con lejía sódica al 15 % se mantiene constante el pH en 2,2. Después de volver a interrumpir durante
20 1/2 hora se vuelve a recubrir con solución I como al principio. Durante el recubrimiento presenta el preparado, en dependencia de la cantidad de óxido precipitado, distintos colores de interferencia. Al alcanzarse el color de interferencia azul (aproximadamente 800 cc de solución I) se interrumpe el recubrimiento. La suspensión se sigue agitando
25 aún durante aproximadamente 1 hora. El pigmento se separa por filtración, se lava con agua, se seca y se recuece durante 30 minutos a 950°C. La comprobación por rayos X demuestra que la capa de TiO_2 tiene estructura de rutilo. El
30

pigmento tiene un brillo nacarado muy bueno y una intensidad de color luminosa. Este contiene 50,4 % de mica, 43,1 % de TiO_2 y 6,5 % de SnO_2 .

Ejemplo 3

5 60 g de mica potásica con un diámetro de plaquitas de unos 10-50 mm se suspenden en 1 litro de agua totalmente desalada. La suspensión se ajusta con ayuda de ácido clorhídrico diluído a un pH de 2,2. Después de calentar a 75°C se comienza con el recubrimiento. Primeramente se precipita hidróxido de titanio. Para ello se vierten lentamente 10 30 cc de una solución de 150 g de $TiCl_4$ en 1000 cc de ácido clorhídrico al 5 % y mediante dosificación simultánea de lejía sódica al 15 % se mantiene constante el pH en 2,2. A continuación se precipita una capa de hidróxido de estaño 15 sobre las plaquitas de mica, y ésto dosificando, en cada caso, 300 cc de una solución de cloruro de estañoII ácido clorhídrica (10 % de HCl) de distinta concentración (véase tabla I) simultáneamente con la misma cantidad de una solución de $KClO_3$ de concentración equivalente con velocidad de 20 flujo igual, manteniéndose asimismo mediante alimentación simultánea de lejía sódica al 15 % constante el pH en 2,2. Después de unos 20 minutos se vuelve a recubrir con hidróxido de titanio dosificándose 270 cc de una solución de 150 g de $TiCl_4$ en 1000 cc de ácido clorhídrico al 5 % simultáneamente con lejía sódica al 15 % lentamente, de manera que el 25 pH se mantenga constante en 2,2.

Terminado el recubrimiento se separan los productos por filtración, se lavan con agua totalmente desalada, se seca a 100°C y a continuación se recuece durante 30 minutos a 950°C. Los pigmentos muestran un brillo platoso 30

fuerte. En todos los casos se encuentra el TiO_2 en la forma de rutilo (demostración por rayos X). La tabla I a continuación da un resumen sobre las condiciones de recubrimiento y los pigmentos obtenidos.

5 Tabla I

Ensa- yo	Concen- tración de la solu- ción de $SnCl_2$ ($SnCl_2 \cdot$ $2H_2O$ en g/l)	Concen- tración de la solu- ción de $KClO_3$ en g/l	Composición de la capa de óxido		
			% de TiO_2 1ª capa	% de SnO_2	% de TiO_2 2ª capa
15 A	19,1	4,3	8	17	75
B	28,6	6,0	8	23	69
C	38,2	8,6	7	29	64

Ejemplo 4

20 Análogo al ejemplo 3 se recubre mica potásica con 3 capas consecutivas de hidróxido de titanio, hidróxido de estaño e hidróxido de titanio, variándose el pH durante la precipitación del hidróxido de estaño. Las condiciones de recubrimiento se han resumido, en lo que varían de las del ejemplo 3, en la tabla II. En todos los casos se obtiene un
25 pigmento de plata fuertemente brillante, que contiene el TiO_2 en forma de rutilo.

Tabla II

Ensayo	Recubrimiento con hidróxido de estaño			Concentración de solución de $KClO_3$ (g/l)	Composición de la capa de óxido		
	pH	Concentración de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (g/l)	Cantidad de solución de $SnCl_2$ (cc)		% TiO_2 1ª capa	% SnO_2	% TiO_2 2ª capa
D	2,2	19,1	300	4,3	17	75	
E	1,8	19,1	300	4,3	17	75	
F	1,5	19,1	300	4,3	17	75	
G	1,0	19,1	300	4,3	17	75	

Tabla II

Ensayo	Recubrimiento con hidróxido de estaño				Compo % TiO ₂ la ca
	pH	Concentración de la solución de SnCl ₂ (SnCl ₂ ·2H ₂ O g/l)	Cantidad de so lución de SnCl ₂ (cc)	Concentra- ción de la solución de KClO ₃ (g/l)	
D	2,2	19,1	300	4,3	8
E	1,8	19,1	300	4,3	8
F	1,5	19,1	300	4,3	8
G	1,0	19,1	300	4,3	8

Concentración de la ión 10^3	Composición de la capa de óxido		
	% TiO_2 1ª capa	% SnO_2	% TiO_2 2ª capa
3	8	17	75
3	8	17	75
3	8	17	75
3	8	17	75

Ejemplo 5

5 Análogo al ejemplo 3 se preparan una serie de pigmentos que se diferencian en los espesores de capa de las dos capas de TiO_2 . Se emplean las mismas soluciones como en el ejemplo 3, pero se varía el volúmen de las soluciones empleadas para las dos etapas de recubrimiento. Además, el recubrimiento con hidróxido de estaño no se efectúa con un pH de 2,2, sino de 1,5.

10 La tabla III da un resumen sobre las condiciones de ensayo empleadas.

En todos los casos se obtienen pigmentos de plata con muy buen brillo, que contienen el TiO_2 claramente en forma de rutilo.

Tabla III

Ensayo	1ª recubrimiento con hidróxido de titanio		Recubrimiento con hidróxido de estaño		2ª recubrimiento con hidróxido de titanio		Composición de la capa de óxido		
	pH	Cantidad de solución de $TiCl_4$	pH		pH	Cantidad de solución de $TiCl_4$	% de TiO_2 1ª capa	% de SrO_2	% de TiO_2 2ª capa
H	2,2	60	1,5		2,2	240	17	17	66
I	2,2	30	1,5		2,2	270	8	17	75
K	2,2	15	1,5		2,2	285	4	17	79

POOR QUALITY

Tabla III

Ensayo	1º recubrimiento con hidróxido de titanio		Recubrimiento con hidróxido de estaño	2º recubrimiento con hidróxido de titanio		Com
	pH	Cantidad de solución de $TiCl_4$	pH	pH	Cantidad de solución de $TiCl_4$	de T 1º c
H	2,2	60	1,5	2,2	240	J
I	2,2	30	1,5	2,2	270	
K	2,2	15	1,5	2,2	285	

**POOR
QUALITY**

Composición de la
capa de óxido

$\%$ de TiO_2 1ª capa	$\%$ de SnO_2	$\%$ de TiO_2 2ª capa
17	17	66
8	17	75
4	17	79

Ejemplo 6

Análogo al ensayo A descrito en el ejemplo 3 se recubre mica potásica con 3 capas consecutivas de hidróxido de titanio, hidróxido de estaño e hidróxido de titanio. Como agente de oxidación se emplea, sin embargo, en lugar de la solución de $KClO_3$ la misma cantidad de peróxido de hidrógeno al 5 %. El pigmento obtenido muestra con brillo nacarado excelente un color plateado y contiene el TiO_2 cuantitativamente en forma de rutilo. Los datos de análisis concuerdan con aquéllos del producto según el ensayo A.

Ejemplo 7

5,0 kg de mica potásica con un diámetro de partículas de unos 10 a 40 u se suspenden en 100 l de agua totalmente desalada. Con ácido clorhídrico diluído se ajusta un pH de 2,1 y la suspensión se calienta a 75°C. Después, se dosifican 2,5 l de una solución, compuesta de 150 g de $TiCl_4$ y 40 g de HCl por litro, en el plazo de 20 minutos y mediante introducción simultánea de lejía sódica al 30 % se mantiene constante un pH de 2,1. A continuación se agrega una solución de 162 g de $KClO_3$ en 2,5 l de agua y se alimenta una solución de 717 g de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ en 2,86 l de ácido clorhídrico concentrado en 21,8 l de agua con una velocidad de aproximadamente 10 l/h, mientras por dosificación de lejía sódica al 30 % se mantiene constante el pH en 2,1. Se deja reposar entonces durante unos 30 minutos y finalmente se continúa el recubrimiento de hidróxido de titanio. Para ello se dosifica lentamente una solución de 150 g de $TiCl_4$ y 50 g de HCl por litro lentamente manteniéndose mediante introducción de lejía sódica al 30 % en pH en 2,1. Durante el recubrimiento recibe el pigmento un brillo plateado fuer-

te, que se interrumpe al ser alcanzado. El preparado se filtra en la forma usual, se lava y se seca y, finalmente, se recuece a 960°C durante 35 minutos. La comprobación por rayos X indica que el TiO_2 está presente en la modificación rutilo.

El producto contiene un 58 % de mica, un 26 % de TiO_2 y un 6 % de SnO_2 .

Ejemplo 8

Se emplean las siguientes soluciones:

10 Solución I: Solución de TiCl_4 ácido clorhídrica, que contiene 10 % de TiCl_4 , 5 % de HCl y, por litro de solución, 10 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

15 Solución II: Solución de estaño(II) ácido clorhídrica, que por litro contiene 200 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 50 g de HCl y 50 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Solución III: Solución de KClO_3 , que contiene 40 g de KClO_3 por litro.

20 60 g de mica potásica con un diámetro de unos 10 a 40μ se suspenden en agua totalmente desalada y la suspensión se ajusta con la solución I a un pH de 2,0. Después de calentar a 75°C se vierten lentamente 40 cc de la solución I, mientras por dosificación simultánea de lejía sódica al 15 % se mantiene constante el pH en 2,0. Después de una interrupción de unos 15 minutos se dosifican 60 cc de

25 la solución II simultáneamente con 60 cc de la solución III a la misma velocidad de alimentación y mediante introducción de lejía sódica al 15 % se mantiene constante el pH en 2,0. Después de agregar la solución de estaño se mantiene un período de descanso más largo para dejar que se desarrolle to-

talmente la hidrólisis (unos 30 minutos). Después se recubre ulteriormente según el siguiente esquema alternativamente con solución de tetracloruro de titanio o bien solución de dicloruro de estaño a un pH de 2:

5	Capa de óxido producida	Solución I	Solución II	Solución III
	TiO ₂	320 cc	-	-
	SnO ₂	-	60 cc	60 cc
	TiO ₂	320 cc	-	-
10	SnO ₂	-	60 cc	60 cc
	TiO ₂	320 cc	-	-
	SnO ₂	-	60 cc	60 cc
	TiO ₂	320 cc	-	-
	SnO ₂	-	60 cc	60 cc

15 El producto se elabora como en el ejemplo 1 y se recuece a 900°C durante 40 minutos. Presenta un color de interferencia verde fuerte y buen brillo. La comprobación por rayos X demuestra que el TiO₂ se encuentra totalmente en forma de rutilo.

20 El pigmento contiene 40 % de mica, 36 % de rutilo y 21 % de SnO₂, así como aproximadamente un 3 % de Al₂O₃ (determinado por retitración).

NOTA .-

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto

no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de pigmentos de brillo anacarado a base de escamas de mica recubiertas de varias capas de óxido de metal, componiéndose las capas de óxido de metal de TiO_2 y SnO_2 mediante recubrimiento de capas de mica recubiertas con dióxido de titanio o bien sus acuatos, precipitándose los acuatos de óxido de metal a partir de soluciones salinas sobre las escamas de mica y a
10 continuación lavando y recociendo los productos obtenidos, caracterizado porque sobre las escamas de mica recubiertas de una delgada capa de acuatado de hidróxido de titanio se precipita como mínimo una vez primeramente una capa de hidróxido de estaño a partir de una solución de sal de estaño-
15 II y a continuación se precipita a partir de una solución de sal de titanio una capa de acuatado de hidróxido de titanio.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la precipitación de la capa de hidróxido de estaño se efectúa en presencia de un agente de oxidación.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el precipitado se efectúa como mínimo parcialmente en presencia de sales de aluminio hidrosolubles.

25 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los distintos precipitados se efectúan consecutivamente sin aislamiento de los productos intermedios.

30 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el procedimiento se completa con el

precipitado de una capa de acuato de hidróxido de titanio.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las capas se precipitan en orden alternante y como mínimo en la secuencia rutilo/SnO₂/rutilo.

5 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la última capa que se precipita es de rutilo.

10 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la capa de SnO₂ se precipita en cada caso en un espesor de 2 a 25 nm.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el contenido en SnO₂ de las capas de óxido de metal precipitadas asciende como mínimo a un 5 % en peso.

15 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque en las capas de óxido de metal se incorpora adicionalmente Al₂O₃.

20 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el contenido en óxido de aluminio en la capa de SnO₂ precipitado es como máximo de un 10 %.

12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el espesor de la capa de TiO₂ precipitada sobre la mica asciende como máximo a 25 nm.

25 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el SnO₂ precipitado asciende aproximadamente a un 3 hasta 25 % en peso.

14.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 13, caracterizado porque el contenido en rutilo precipitado asciende aproximadamente a un 7 hasta 70 % en peso.

15.- Procedimiento para la obtención de pigmentos de brillo anacarado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 MAYO 1976
MERCK PATENT GESELLSCHAFT
MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG.

MUNIZ ACEDO Y MUÑOZ
Ingenieros L. Gastro Farmacéuticos

