

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

ES

448123

AI

21 MAYO 1976

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 25 22 573.4	22.5.75	Alemania

(42) FECHA DE PUBLICIDAD	(41) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(43) PATENTE DE LA QUE SE DIVIDENARIA
	CO9C; CO8K	

(64) TITULO DE LA INVENCIÓN

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PIGMENTOS DE BRILLO NACARADO

(71) SOLICITANTE (S)

MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRANKTER HAFTUNG.

(72) Domicilio del solicitante

61 Darmstadt, República Federal Alemana.

(73) Representante

Dr. Reiner Esselborn.
Dr. Horst Bernhard.

(74) Titular(es)

(75) Registrante

GOMEZ-ACEBO.

POOR
QUALITY

Ya se conocen una serie de pigmentos de brillo nacarado a base de escamas de mica recubiertas de óxidos de metal. Tales pigmentos se describen, por ejemplo, en las patentes 1 467 468, 1 959 998, 2 009 566 y en la publicación alemana 2 214 545. Para fines de aplicación especiales la estabilidad a la luz de estos pigmentos deja aún mucho por deseñar.

La presente invención tiene por cometido hallar nuevos pigmentos de brillo nacarado mejorados a base de escamas de mica recubiertas de óxido de metal así como a procedimientos para su obtención.

Se ha descubierto que, sorprendentemente, se obtienen pigmentos de escama de mica con brillo nacarado, muy estables a la luz, si hidrato de dióxido de estaño se precipita en capa muy lisa sobre plaquitas de mica. Tales pigmentos no han sido descritos hasta ahora. En la patente alemana 1 467 468 ya se describe el recubrimiento de mica con SnO_2 . Ahí se descubre este óxido de metal, sin embargo, sólo como capa de cobertura sobre una capa de TiO_2 o en mezcla con TiO_2 sobre mica. En la publicación alemana DOS 2 214 545 se recomienda, por el contrario, una cierta adición de dióxido de estaño a las capas de TiO_2 sobre mica para fomentar el desarrollo del rutilo- TiO_2 . También en la publicación alemana DOS 1 592 944 se describen otros productos: allí se describe una adición de un 1 a 50 % en peso de óxido de aluminio durante la cochuración de la mica o de los pigmentos que contienen mica para alcanzar una estabilización del color de la mica.

Un pigmento de brillo nacarado con una capa delgada igualada de SnO_2 sobre placas de mica así como procedi-

mientos para la obtención de tales pigmentos, por lo tanto, no eran conocidos hasta ahora.

El objeto de la invención son, por lo tanto, pigmentos de brillo nacarado a base de escamas de mica recubiertas de óxidos de metal, en los cuales la capa de óxido de metal se compone de una capa muy igualada de dióxido de estaño con una posible adición de óxido de aluminio, presentándose estos óxidos en cada caso también en forma hidratada.

Objeto de la invención es además un procedimiento para la obtención de estos pigmentos mediante el recubrimiento de escamas de mica, donde los hidratos de óxido de metal se precipitan a partir de soluciones salinas sobre las escamas de mica y a continuación los productos obtenidos se lavan, se secan y, en caso dado, se recuecen, que se caracteriza porque como solución salina se emplea una solución de una sal de SnII, especialmente SnCl_2 , y la precipitación se realiza en presencia de un agente de oxidación. Preferentemente se efectúa la precipitación en presencia de una sal de aluminio hidrosoluble.

Sorprendentemente se ha demostrado que contrario a las indicaciones en la literatura ya publicada el recubrimiento de las escamas de mica bajo formación de pigmentos de brillo nacarado con buen brillo no se logra con soluciones de SnIV, pero sí con soluciones de SnII en presencia de un agente oxidante. Esencial para el nuevo procedimiento es, evidentemente, que la oxidación se realiza lentamente y durante la precipitación. Bajo estas condiciones se obtienen capas de hidrato de dióxido de estaño sorprendentemente lisas sobre la mica, y ésto en una igualdad hasta ahora no

5 lograda. El que los pigmentos obtenidos empleando SnO_2 , hasta ahora descritos en la literatura, no hayan alcanzado importancia se debe, seguramente, también a que justamente según los procedimientos actuales no se formaban pigmentos de brillo utilizables.

10 Asimismo se ha demostrado que, sorprendentemente, para lograr capas impecables es ventajosa la adición de una reducida cantidad de sales de aluminio, de las que más tarde se forma Al_2O_3 . Si bien, la influencia de los iones aluminio y/o del óxido de aluminio o bien de sus hidratos no se ha podido aclarar totalmente, son de destacar especialmente tres fenómenos. Sorprendentemente evita la precipitación simultánea de acuosos de hidróxido de aluminio la formación de grietas, que normalmente se presentan al recocer 15 las capas de acuato de dióxido de estaño con fuerte contenido en agua. Además parece que la adición de las sales de aluminio fomenta la formación de capas de dióxido de estaño lisas y la precipitación cuantitativa del precipitado sobre las plaquitas de mica.

20 El recubrimiento de las plaquitas de mica se efectúa en forma en sí conocida.

25 La mica a recubrir se suspende normalmente en agua desalada y se calienta a temperaturas de unos 40° hasta 95°C . Esta suspensión se ajusta mediante adición de un ácido, por ejemplo, ácido clorhídrico a un pH de 0,5 a 3,0, preferentemente 1,0 a 2,5. La dosificación de la solución salina se deberá efectuar entonces, de manera que el precipitado que se forma se precipite inmediatamente y en forma 30 cuantitativa. Por lo tanto, por unidad de tiempo solamente se deberá agregar una cantidad tal de soluciones salinas

a la reacción como la superficie a recubrir pueda 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 entre aproximadamente 0,1 y 5, no siendo, sin embargo, críticos los valores arriba indicados. Como sales de estaño entran especialmente en consideración el cloruro de estañoII y el sulfato de estañoII. El anión, sin embargo, no es crítico. Las concentraciones de las soluciones de sal de estañoII se pueden variar entre amplios límites, pero, sin embargo, se encuentran, por lo general, por razones de conveniencia, entre 0,1 y 3 moles por litro. La solución salina puede contener además sales de aluminio hidrosolubles. Son adecuados, por ejemplo, el cloruro, acetato, nitrato y sulfato de aluminio, así como las sales alcalinas del aluminio, tales como, por ejemplo, el sulfato potásico, sódico o amónico del aluminio. Convenientemente se agregan aproximadamente 0,01 hasta 2 moles de Al por mol de Sn^{2+} , preferentemente aproximadamente 0,1 hasta 1 mol. Por lo general, se empleará convenientemente una solución salina, que contenga tanto sales de estaño como también de aluminio. En principio se pueden, sin embargo, alimentar también como es natural soluciones de salinas independientes. Ventajosamente deberán estar presentes durante la precipitación ambos iones de metal en la solución. Sorprendentemente se logran los efectos deseados también ya en presencia de sólo huellas de iones de Al. Esto resulta sorprendente, ya que sólo una parte muy reducida de los iones Al existentes en la precipitación o bien en la

5 formación de los productos de hidrólisis se incorporan en el pigmento. Mientras los iones de estaño no precipitan cuantitativamente sobre las plaquitas de mica se mantiene una parte muy considerable de los iones de Al en la solución de precipitado. Bajo determinadas condiciones de la reacción se pueden hallar de nuevo, por ejemplo, hasta un 96 % de la sal de Al empleada por retitración en la solución.

10 El precipitado se efectúa en presencia de un agente de oxidación. Este puede estar tanto en la solución, salina como también alimentarse independientemente. Como agente de oxidación entran fundamentalmente todos en consideración, que pueden oxidar los iones SnII a iones SnIV, por ejemplo, aire, oxígeno, H_2O_2 e hipocloritos. Además del peróxido de hidrógeno han demostrado ser especialmente convenientes
15 los cloratos, especialmente el clorato potásico. El agente de oxidación se agrega convenientemente en cantidades aproximadamente equivalentes a la solución de sal de estaño empleada. Las concentraciones no son, sin embargo, aquí críticas, ya que por la agitación se puede alimentar adicionalmente oxígeno del aire a la oxidación. Por esta razón se
20 puede emplear el agente de oxidación también en defecto o en exceso. Las condiciones óptimas para cada caso se pueden determinar fácilmente mediante ensayos rutinarios. Convenientemente se alimentará la solución acuosa del agente de oxidación independientemente de la solución de la sal metálica,
25 pero simultáneamente. Naturalmente, también se puede presentar en la suspensión de la mica. Normalmente se evitará la introducción a través del agente de oxidación de ulteriores iones extraños, cuya influencia pudiera repercutir eventualmente en forma perturbadora. Ha demostrado ser convenientemente en forma perturbadora. Ha demostrado ser convenientemente

30

5 te mantener el pH lo más constante posible durante todo el precipitado. Para esta finalidad se pueden dosificar lentamente en caso necesario, por ejemplo, hidróxido acuoso alcalino o amónico, preferentemente lejía sódica diluida o también amoníaco gaseoso.

10 Durante el recubrimiento se atravesará según aumenta el espesor de la capa la escala de colores conocida para los pigmentos de brillo nacarado usuales. El recubrimiento se puede interrumpir con cualquier tonalidad de color deseada. Las escamas de mica recubiertas se separan generalmente de la mezcla de reacción, se lavan bien con agua y se secan. Normalmente sigue a continuación un proceso de recocido de unos 10 minutos hasta unas 4 horas, empleándose 15 temperaturas de hasta 1.100° , preferentemente temperaturas entre unos 600° y 1000° . Para determinadas finalidades de aplicación puede ser ventajoso emplear el pigmento sin recocer. En este caso se seca entre 50 y 150°C durante varias horas, por ejemplo, durante 2 a 24 horas.

20 Los nuevos pigmentos de la presente invención se pueden preparar de las escamas de mica usuales para esta finalidad. La mica más frecuentemente empleada es muscovita. Por regla general, tienen las escamas de mica un diámetro de unos 5 a 200 micras y un espesor de aproximadamente 0,1 hasta 5 micras, preferentemente unas 0,5 micras.

25 Los nuevos pigmentos contienen, según la tonalidad de color deseada, capas de óxido de metal sobre las escamas de mica en un espesor de aproximadamente 20 hasta aproximadamente 200 nm, correspondientes a un contenido en óxido de metal de un 10 hasta aproximadamente un 90 % en peso. Los pigmentos con un contenido en óxido de metal consi- 30

derablemente inferior (inferior a un 5 %) no poseen, por regla general, la calidad de brillo nacarado deseado. Una determinación del óxido de aluminio contenido en la capa de óxido de metal es prácticamente imposible, ya que también en la mica está contenido aluminio. Además, tampoco es esencial un contenido determinado de 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 en la retitración se puede deducir, sin embargo, que la proporción de Al_2O_3 en la capa de óxido de metal del pigmento terminado varía entre huellas (por ejemplo, 0,001 % en peso) y un 10 %, no sobrepasándose, sin embargo, en la mayoría de los casos un 7 %.

Los pigmentos de la invención se pueden emplear como los pigmentos hasta ahora conocidos. Son especialmente adecuados para 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. La concentración en los preparados varía según el terreno de aplicación en amplios límites entre 0,1 y 80 %.

Ejemplo 1

60 g de mica potásica (diámetro 20 - 40 μ) se suspenden en 1,2 litros de agua totalmente desalada. La suspensión se ajusta con ácido clorhídrico diluido a un pH de 1,75 y se calienta a 75°C. Para el recubrimiento se dosifican simultáneamente una solución de 180 g de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ y 9 g de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ en 1000 cc de ácido clorhídrico al 5 % y una solución de 41 g de $KClO_3$ en 1000 de agua. El pH

de la suspensión se mantiene constante en un pH de 1,5 mediante dosificación de lejía sódica al 15 %.

Según progresa el recubrimiento presenta el pigmento, después de un tono plateado, una serie de colores de interferencia (amarillo - rojo - azul - verde). Al alcanzarse el color de interferencia verde (1250 cc de solución de sal de estaño(II)) se interrumpe el recubrimiento, el preparado se separa por filtración, se lava con agua totalmente desalada, se seca a 120°C y se recuece durante media hora a 950°C. El preparado presenta con un color del polvo débilmente amarillento un color de interferencia verde que resalta al orientarse en igual sentido las plaquitas de pigmento. Espesor de capa de la capa de óxido de metal: aproximadamente 180 nm

Contenido en SnO₂: 72 % en peso Mica: 28 % en peso,
Al₂O₃: 0,3 % en peso (determinado por re-titración)

Ejemplo 2

5,0 kg de mica de potasa (diámetro unos 20-40 μ) se suspenden en 100 litros de agua totalmente desalada y se calienta a 70°C. Después de haberse ajustado con ácido clorhídrico en la suspensión un pH de 2,2, se dosifican lentamente y al mismo tiempo una solución de 4,5 kg de SnCl₂ · 2H₂O, 0,45 kg de AlCl₃ · 6H₂O y 2,84 litros de ácido clorhídrico concentrado en 21 litros de agua y una solución de 1,0 kg de KClO₃ en 25 litros de agua. El pH de la suspensión se mantiene constante en 2,2 mediante introducción de lejía sódica al 30 %.

Según progresa el recubrimiento presenta el pigmento un tono latoso y después una serie de colores de interferencia. El recubrimiento se interrumpe al alcanzarse un co-

lor de interferencia azul-verde (consumo en solución de sal de estaño aproximadamente 90 litros). El pigmento se elabora análogo al ejemplo 1.

Espesor de capa de los óxidos de metal: aproximadamente 160 nm.

Contenido: 32 % en peso de mica, 67 % en peso de SnO_2 , 1 % en peso de Al_2O_3 .

Ejemplo 3

60 g de mica de potasa (diámetro 20 - 40 μ) se suspenden en 1,2 litros de agua totalmente desalada y la suspensión se calienta a 70°C. Después se ajusta con ácido clorhídrico diluido a un pH de 2,1. Para el recubrimiento se vierten lentamente una solución de 36 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4,0 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 60 cc de ácido clorhídrico concentrado en 140 cc de agua junto con una solución de 7,2 g de KClO_3 en 200 cc de agua y mediante dosificación simultánea de lejía sódica al 3 % se mantiene constante un pH de 2,1. Después de agregar aproximadamente 350 cc de solución de sal de estaño ha alcanzado el pigmento un tono plateado, después de agregar unos 650 cc, una tonalidad dorada. El pigmento se separa ahora por filtración y se elabora en la forma usual. Con un color del polvo amarillento presenta un claro brillo dorado.

Espesor de capa: unos 80 nm.

Contenido: mica 45 % en peso, SnO_2 53 % en peso, Al_2O_3 2 % en peso.

Ejemplo 4

60 g de mica de potasa con un diámetro de plaquitas de 10 - 50 μ y una superficie específica de aproximada-

mente $3 \text{ m}^2/\text{g}$ se suspenden en 2 litros de agua totalmente desalada. La suspensión se ajusta mediante adición de ácido clorhídrico a un pH de 1,75 y se calienta a 75°C . Después se vierten simultáneamente y con igual velocidad de flujo las siguientes soluciones:

- a) una solución de 150 g de SnCl_2 y 10 g de AlCl_3 en 1000 cc de ácido clorhídrico al 10 % y
- b) una solución al 5 % de H_2O_2 .

Mediante dosificación simultánea de lejía sódica al 15 % se mantiene un pH constante de 1,75. El hidróxido de estaño (IV) precipitado se sedimenta cuantitativamente sobre las escamas de mica y forma un revestimiento liso. Según aumenta el espesor de capa en hidróxido de estaño sobre las plaquitas de mica presenta el pigmento la conocida serie de colores de interferencia. Al alcanzarse la tonalidad de color verde se interrumpe el recubrimiento. El producto se separa por filtración, se lava con agua totalmente desalada, se seca a 100°C y finalmente se recuece durante 30 minutos a 950°C . El pigmento presenta con fuerte brillo nacarado un color de interferencia verde.

Espesor de capa de óxido de metal: aproximadamente 160 nm
Contenido: mica 29 % en peso, SnO_2 69 % en peso, Al_2O_3 2 % en peso.

Ejemplo 5

60 g de mica de potasa con un diámetro de plaquitas de $10 - 50 \mu$ y una superficie específica de unos $2 \text{ m}^2/\text{g}$ se suspenden en 2 litros de agua totalmente desalada. La suspensión se ajusta con ácido clorhídrico a un pH de 1,5 y se calienta a 70°C . Después se vierten simultáneamente y a igual velocidad de flujo las siguientes soluciones:

a) una solución de 150 g de SnCl_2 y 35 g de $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ en 1000 cc de ácido clorhídrico al 10 % y

b) una solución al 3 % de KClO_3 .

5 Dosificando simultáneamente lejía sódica al 15 % se mantiene un pH constante de 1,5. El precipitado de hidróxido de estaño se sedimenta sobre las escamas de mica en capa igualada y lisa y conduce a un producto con buen brillo nacarado y, según el espesor de capa en hidróxido de estaño, de distintos colores de interferencia. El recubrimiento se interrumpe al alcanzarse el color de interferencia azul. El producto se separa por filtración, se lava, se seca y se recuece durante 20 minutos a unos 900°C . El pigmento muestra con un color de interferencia azul un brillo nacarado vivo.

10
15 Espesor de capa de óxido de metal: aproximadamente 140 nm
Contenido: mica 33 % en peso, SnO_2 65 % en peso, Al_2O_3 2 % en peso.

Ejemplo 6

20 El recubrimiento se efectúa análogo al ejemplo 5, pero en lugar de 35 g de $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ se emplean 30 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. Además la reacción se efectúa a un pH de 1,25. Se obtiene asimismo un pigmento de brillo azul con un espesor de capa en óxido de metal de aproximadamente 140 nm.

25 Contenido: mica 34 % en peso, SnO_2 65 % en peso, Al_2O_3 1 % en peso.

Ejemplo 7

60 g de mica de potasa se recubren análogo al ejemplo 5 con dióxido de estaño hidratado, pero el pigmento,

5 sin embargo, no se recuece. Después de un tiempo de secado de unas 20 horas a 100°C se obtiene un polvo blanco con brillo nacarado y color de interferencia azul. Este contiene un 30 % de mica, 60 % de SnO_2 , aproximadamente un 1 % de Al_2O_3 y un 9 % de agua.

NOTA .-

10 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

15 1.- Procedimiento para la obtención de pigmentos de brillo nacarado a base de escamas de mica recubiertas de óxido de metal por recubrimientos de escamas de mica, precipitándose hidratos de óxido de metal a temperaturas más elevadas a partir de soluciones salinas sobre las escamas de mica y a continuación lavando, secando y, en caso dado, recociendo los productos obtenidos, caracterizado porque
20 como solución de sal se emplea una solución de la sal SnII y la precipitación se realiza en presencia de un agente de oxidación.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la precipitación se realiza en presencia de una sal de aluminio hidrosoluble.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se emplean soluciones salinas que contienen 0,01 hasta 2 moles de la sal de aluminio por mol de sal de estaño.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como sal de SnII se emplea SnCl_2 .

5 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como agente de oxidación se emplea clorato potásico o peróxido de hidrógeno.

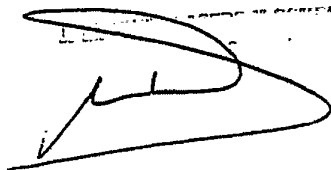
6.- Procedimiento para la obtención de pigmentos de brillo nacarado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

28 JUN. 1977

Madrid,

MERCK PATENT GESELLSCHAFT
MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG.

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized initial 'M' followed by a horizontal line and a vertical stroke.