

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

19 ES 11 NUMERO 10 A1
21
22 FECHA DE PRESENTACION
29-4-77

30 PRIORIDADES:
31 NUMERO 690.141
32 FECHA 26-5-76
33 PAIS U.S.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD
51 CLASIFICACION INTERNACIONAL CO9C
62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCESO PARA PREPARAR NUEVOS PIGMENTOS NACARADOS.

71 SOLICITANTE (S)
The Mearl Corporation

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
217 North Highland Avenue Ossining, New York (Estados Unidos)

72 INVENTOR (ES)
Don Louis Armanini y Don Frank Bagala

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
ELEUTERIO GONZALEZ VACAS.-

EXPOSICION DEL INVENTO.-

- 5.- Los pigmentos nacarados brillan como las perlas y/o presentan efectos iridiscentes cuando transmiten o reflejan la luz. Como es bien sabido en arte, las características de tales pigmentos del fenómeno óptico de interferencia descrito a fondo, por ejemplo, en "Las propiedades de los pigmentos nacarados", Greenstein and Miller, Documentos técnicos, Vol. XIII, Conferencia Técnica Anual, Sociedad de Ingenieros plásticos, Mayo 1.967.
- 10.- Los pigmentos nacarados están convencionalmente proyectados para su uso en suspensiones de luz transmitiendo cargas medias que pueden ser aplicadas mediante operaciones de inmersión o de pulverización para formar revestimientos plásticos o mediante troquelado, moldeado, fundición o técnicas similares para obtener artículos plásticos sólidos que incorporen tales pigmentos. Los pigmentos nacarados así utilizados tendrán índices de refracción que diferirán de la media de suspensión, porque el efecto perlado o nacarado desplegado por tales pigmentos depende de la diferencia entre el índice de refracción de las partículas lamelares de pigmento y el índice de refracción del medio en el cual están dispersas.
- 15.-
- 20.-
- 25.- La mica en sí misma, no es un pigmento nacarado satisfactorio, ya que su promedio de refracción es de aproximadamente 1.58, que se acerca demasiado al índice de carga convencional resinosa de aproximadamente 1.50 - 1.59.
- No obstante, pueden obtenerse excelentes pigmentos nacarados mediante la precipitación de bióxido de titanio o revestimiento de óxido de hierro sobre laminillas de mica.
- 30.- La Patente 3,087.828 de Linton U.S., describe la -

- 5.- preparación de los pigmentos nacarados de mica con revestimiento de bióxido de titanio, que opcionalmente puede ser incrementado con una capa de óxido de hierro, equivaliendo éste del 0,5 al 20 por ciento del peso del bióxido de titanio. La patente indica que la capa de bióxido de titanio tiene un peso del 10 por ciento del pigmento, y señala que el 10 por ciento de peso equivale a unos 50 mg. de TiO_2/m^2 de mica o al grueso geométrico TiO_2 de unos 30 μ .
- 10.- La Patente 3,087,829 de Linton U.S., describe un pigmento conseguido depositando óxido de hierro hidratado sobre mica, y, después, el revestimiento es deshidratado y cristalizado a través de la aplicación de calor, resultando un pigmento de mica revestido de óxido de hierro, el óxido de hierro constituye del 10 al 40 por ciento del peso del pigmento.
- 15.- La Patente 3,711.308 Brand et al U.S., enseña un pigmento de mica revestido, en el cual un primer revestimiento contiene titanio ú óxido de zirconio mezclado con óxido de hierro y una segunda capa solo de óxido de titanio o de
- 20.- óxido de zirconio, que tiene aproximadamente doble grueso que el primer revestimiento.
- 25.- La Patente 3,874.890 muestra un pigmento de mica revestido TiO_2 el cual está altamente revestido de óxido de hierro, en una cantidad equivalente al 20 por ciento del pigmento final. El revestimiento TiO_2 es de unos 100-300 mgs. TiO_2/m^2 de superficie de mica lo que, basado en las enseñanzas de Linton, significa que el espesor geométrico de la capa de titanio es aproximadamente de 60 μ .
- 30.- La Patente 3,926.659 Bernhard et al U.S., enseña que en un pigmento de mica/ tiO_2 o ZrO_2/Fe_2O_3 , la capa inter

na TiO_2 o ZrO_2 puede ser reducida a un mínimo de 5 mg/m^2 si el hierro es depositado inicialmente como una forma única de óxido de hierro hidróxido, a saber sólo una de α , β o γ - $FeO(OH)$ o magnetita. El óxido de aluminio puede ser aplicado a una mica revestida de óxido de hierro, como una -capa protectora.

5.- Son convenientes los revestimientos que sean enteramente Fe_2O_3 , con objeto de obtener pigmentos metálicos oscuros tales como "bronce" o "cobre". Un grave defecto en los pigmentos que contienen solamente revestimientos Fe_2O_3 , sin embargo, es que la capa Fe_2O_3 presenta escasa adhesión al sustrato de mica.

10.- Cualquier sección de la capa de óxido de hierro que se salte de la mica, tiende a romperse en pequeñas -partículas brillantes que se dispersan en todas direcciones, disminuyendo así el carácter direccional especular requerido para el brillo nacarado. Adicionalmente, no se produce reflexión en la superficie de mica expuesta, porque -el índice de refracción de la mica (aproximadamente 1.58) se aproxima al índice refractivo de la mayoría de las estructuras plásticas (aproximadamente 1,50 - 1,59) en las que se emplean los pigmentos nacarados. A causa de ello, -disminuye la calidad nacarada o el brillo perlado del pigmento.

15.- Cuando los pigmentos nacarados se incorporan se incorporan a los plásticos y éstos son posteriormente procesados, la composición plástica es sometida a fuerzas de cisión relativamente altas. En tales condiciones, una proporción menor de la película Fe_2O_3 de la superficie se desprende de la placa de mica. Por consiguiente, cambia el -

20.-

25.-

30.-

brillo nacarado de los artículos de plástico terminados.

5.- Se sabe por experiencia que la mejor adhesión de TiO_2 al substrato de mica puede obtenerse si se utilizan temperaturas calcinantes superiores. No obstante, en el caso de Fe_2O_3 , las temperaturas de calcinación superiores no sólo no mejora la adhesión sino que provoca una -- disminución del brillo.

10.- Se ha descubierto ahora que, los colores oscuros y la gran adhesión de la capa Fe_2O_3 , pueden obtenerse si -- una finísima capa de TiO_2 o Al_2O_3 se deposita sobre la mica, debajo de la capa de óxido de carbono, y no es necesario que el hierro sea depositado inicialmente en un molde único. Los pigmentos resisten fuerzas de cisión superiores, sin separación de la capa de óxido de hierro. Por tanto, --
15.- las plaquetas de pigmentos mantienen su integridad y los -- objetos de plástico ofrecen el deseado brillo y color metálico. Al mismo tiempo, el titanio o el óxido de aluminio -- incoloro no ejerce un efecto importante sobre el color oscuro porque su concentración es demasiado baja.

20.- Las capas TiO_2 sobre la mica, son generalmente -- depositadas sobre la mica mediante un baño de revestimiento de tricloruro o de sulfato de titanyl. La adhesión del TiO_2 es buena cuando se emplea el $TiCl_4$. No obstante para facilitar y simplificar la operación, es preferible usar sulfato de titanyl. Por desgracia, la mica con revestimiento de sulfato de titanyl está sujeta a considerables desprendimientos o rascaduras. Por tanto fue aún más sorprendente descubrir --
25.- que ofrecía buena resistencia al desprendimiento la mica -- con un ligero revestimiento de sulfato de titanyl TiO_2 y --
30.- capa interna de Fe_2O_3 .

El propósito de este invento es proporcionar nuevos y mejores pigmentos nacarados de óxido de hierro con revestimiento de mica, que se caracterizan por un color metálico oscuro como el bronce o el cobre y una excelente adhesión de la capa Fe_2O_3 . Este y otros propósitos del invento, quedarán de relieve para los expertos en la materia a través de la siguiente descripción detallada.

RESUMEN DEL INVENTO.- Este invento tiene por objeto la obtención de nuevos y mejores pigmentos nacarados de óxido de hierro con revestimiento de mica. Más exactamente, el invento se refiere a la obtención de nuevos y mejores pigmentos nacarados de óxido de hierro - mica, en los que una fina capa de bióxido de titanio o de óxido de aluminio se deposita sobre la mica, debajo de la capa de óxido de hierro.

DESCRIPCION DE LAS INCORPORACIONES PREFERIBLES.- Los pigmentos nacarados de óxido de hierro con revestimiento de mica de este invento se forman sobre láminas de mica que pasen a través de una pantalla de reticulado 325 y cuya longitud varíe de 1 a 75 micrómetros. Es preferible que la mayoría de las laminillas de mica se atengan a 5 - 35 micrómetros. Varían de unos 0.03 a 3.0 micrómetros en espesor, siendo el promedio de espesor de las laminillas de unos 0.25 micrómetros. Por término medio, los substratos de mica tienen un área específica (medida por el método BET) de aproximadamente 1.0 a 6.0 m^2/g , preferiblemente de unos 2.0 a 4.5 m^2/g .

Las partículas de mica están revestidas con TiO_2 o Al_2O_3 , tratando las partículas de mica con una solución ácida acuosa de un adecuado compuesto de titanio o de alumi

5.- nio. El baño de revestimiento de titanio compuesto, debe contener sulfato de titanyl, con o sin H_2SO_4 . El baño de revestimiento de aluminio compuesto deberá contener un compuesto de aluminio que pueda ser hidrolizado y que se deposite como un óxido de aluminio hidratado sobre las partículas de mica. Este compuesto puede ser, por ejemplo. -- $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

10.- Las partículas están convenientemente suspendidas en el compuesto de titanio o de aluminio conteniendo el baño de revestimiento concentraciones del orden de aproximadamente 0.1 a 25% de mica, manteniendo simultaneamente la concentración del compuesto de titanio o de aluminio -- (expresadas como TiO_2 o Al_2O_3 , respectivamente) aproximadamente de 0.05 a 3%. Es preferible que la concentración de titanio compuesto sea del 0.05 al 0.75% y mejor aún del 0.75 al 1.5%. La concentración de mica en la suspensión y la concentración de titanio de aluminio compuesto están pensadas de forma que una finísima capa de TiO_2 o de Al_2O_3 quede depositada en las partículas. La extensión de la capa de revestimiento de la mica es aproximadamente de 5 a 35 mg/m^2 , con una densidad geométrica de unos 2 a 21 μ . La capa resultante de titanio o de aluminio sobre la mica será aproximadamente del 1 al 7 por ciento del peso de la mica con revestimiento de titanio o de mica.

25.- La suspensión se mantiene en un ácido pH, es decir aproximadamente por debajo de 6, y preferiblemente bajo 3 cuando el revestimiento es de titanio, y preferiblemente por encima de 3 cuando el revestimiento es de aluminio. Esto puede lograrse añadiendo a la suspensión un ácido adecuado --
20.- como un mineral ácido y/o una base como el hidróxido de so--

5.- dio. El sistema es calentado de unos 60 a 100° C, para efectuar la hidrólisis del titanio o del aluminio compuesto a bióxido de titanio hidratado u óxido de aluminio, -- que por consiguiente queda depositado en forma amorfa en las superficies de las partículas de mica. Este proceso -- requiere desde un período tan corto como 10 minutos a 4 horas para completarlo.

10.- Las partículas de mica así tratadas, son separadas del líquido de cristalización por medio de operación de filtrado, centrifugado o decantación, y a continuación lavadas en agua para suprimir el exceso o la base de ácido y las impurezas. El filtro del revestimiento amorfo de mica puede ser desecado después y calcinado, o bien calcinado anteriormente a la deposición del revestimiento de hierro de la misma forma que se describe más adelante. Es preferible, sin embargo, proceder directamente al revestimiento de la mica TiO_2 o Al_2O_3 con óxido de hierro.

20.- El procedimiento de revestimiento de hierro, es el usual de revestimiento de hidrólisis. No es necesario -- como en la U.S. 3,926.659, oxidar una sal de hierro con un agente oxidante como el aire, mientras se mantiene un constante pH. La mica revestida se suspende convenientemente en una solución ácida de una apropiada sal de hierro, que después es hidrolizada para formar una película de óxido hidratado sobre la superficie de mica revestida. La sal que ha -- de utilizarse puede ser elegida según las disponibilidades. El cloruro férrico suele ser la sal más utilizada, pero también puede utilizarse un sulfato férrico o cualquier otra -- sal férrica soluble en agua. Las soluciones de agua estable 25.- de las sales poseen una gran acidez, y el óxido hidratado -- 30.-

se precipita cuando la acidez se reduce en parte. Esto último se consigue añadiendo una base apropiada, como el hidróxido de sodio, a la suspensión que también puede contener, si se quiere, un ácido que contenga sal estabilizadora como el acetato sódico y el tetraborato sódico. El óxido hidratado resultante será una mezcla de formas de hidróxido - como, por ejemplo, una mezcla de α - y β - FeOOH .

5.-

10.-

15.-

20.-

25.☞

30.-

La concentración de la sal de hierro en la solución hidratada puede variar ampliamente desde el 2% a la saturación, preferentemente en un orden del 30 al 50%. La cantidad de solución salina relativa a la mica, sólo es importante como un medio de controlar la cantidad de óxido de hierro depositada. La cantidad de óxido de hierro en el pigmento calcinado definitivo, debe equivaler del 20 al 50 por ciento del peso, preferiblemente del 25 al 40%.

En un procedimiento normal, la suspensión de la mica con revestimiento de sales de hierro se mantiene a una pH constante de aproximadamente 2 a 4, y el sistema se calienta a unos 60 o 100°C. para efectuar la hidrólisis de la sal a óxido de hierro hidratado. Este procedimiento puede llevar de 10 minutos a 4 horas para su terminación.

Estas partículas de mica así revestidas, son separadas de las aguas madres mediante filtrado, centrifugado o decantación, y a continuación lavadas en agua para limpiar las partículas de los reactivos y las impurezas de la suspensión. Si se desea, la torta de filtro puede ser desecada anteriormente hasta su calcinación. El secado puede hacerse al aire a unos 105 o 175°C. de 0.5 a 5 horas, o al vacío - a unos 20 - 110°C con la presión a un mínimo de 0.01 mm Hg. de 0.5 a 20 horas.

Finalmente, las partículas de mica revestidas son calcinadas para transformar los revestimientos hidratados en los definitivos revestimientos de óxido. La calcinación suele llevarse a cabo según una temperatura de 650^o a 950^o C. durante 0.1 a 3 horas o más.

5.-

El producto calcinado es una mica revestida -- Fe₂O₃, con una finísima capa intermedia de TiO₂ o Al₂O₃. En general, la mica es aproximadamente el 50 o 75% del producto definitivo, el óxido de hierro es del 25 al 45% y el -- TiO₂ o Al₂O₃ es del 0.5 al 4%. La capa Fe₂O₃ se adhiere y los pigmentos soportan las elevadas fuerzas de cisión encontradas al incorporarse al plástico. Al mismo tiempo, el incoloro TiO₂ o Al₂O₃ no ejerce un efecto importante sobre el color oscuro, porque su concentración es muy baja.

10.-

15.-

Se citan estos ejemplos para explicar más el invento, pero no se limitan a estos. En esta especificación y derechos, todas las partes y porcentajes son por peso, y todas las temperaturas y grados son centígrados, a no ser -- que se indique de otro modo.

20.-

En los siguientes ejemplos, las medidas de reflectancia se hicieron a través de reducciones convencionales -- sobre un gráfico de opacidad. Las suspensiones se prepararon con una suspensión conteniendo un 3% de laminillas en un barniz nitrocelulósico de la siguiente composición:

25.-

2.9% 15/20 sec. RS nitrato celulósico

6.6% 30/40 sec. RS nitrato celulósico

5.1% Isopropanol

44.8% Amilacetato

37.6% n-acetato butílico

30.-

3.0% Glicol mono -butoxydietileno

- La curva espectrofotométrica de la muestra fue determinada con Espectrofotómetro Trilac, mediante la técnica descrita por Greenstein and Bolomey, Journal of the Society of Cosmetic Chemists, Marzo 1.971, utilizando un ángulo de incidencia y un ángulo de visión de 15° al normal, y relativo a una masa prensada de sulfato de bario. La máxima reflectancia (R_{max}) es una dimensión de brillo nacarado.
- 5.-
- Es muy fastidioso y pesado medir la adhesión mediante la incorporación de cada pigmento nacarado preparado a un plástico adecuado, sometiéndolo seguidamente a la acción mezcladora de un mezclador Banbury. Por tanto, se emplearon dos medidas más sencillas.
- 10.-
- Para las medidas más sencillas, se empleó una Automática Hoover Muller. Esta unidad consiste en dos placas de cristal, una de las cuales gira a una velocidad constante sobre una placa estacionaria, provocando fuerzas de cisión para desarrollar la que estimula la acción del Banbury.
- 15.-
- 3.00 gramos del pigmento fueron mezclados con 3.99 gramos de Paraplex G-50, un plastificante polímero con una viscosidad de 23 Poise. 4.66 gramos de la mezcla fueron colocados entre las placas del Hoover Muller bajo una fuerza de 100 lbs. de presión y triturada en un minuto.
- 20.-
- 2.33 gramos de la muestra triturada fueron mezclados con 33.33 gramos del barniz nitrocelulósico arriba indicado y una reducción preparada. Una reducción similar fue preparada con la muestra sin triturar. Después se hicieron las medicaciones de reflectancia utilizando un Espectrofotómetro Trilac del tipo anteriormente descrito, y el porcen
- 25.-
- 30.-

taje de las laminillas desprendidas fue calculado de --
acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ desprendio} = 100 \frac{R_{\text{max}} (\text{sin triturar}) - R_{\text{max}} (\text{triturado})}{R_{\text{max}} (\text{sin triturar}) - 1.6}$$

5.-

$$R_{\text{max}} (\text{sin triturar}) - 1.6$$

El valor de 1.6 en esta ecuación es el valor de reflectancia del barniz de reducción sin pigmento, relativo a la torta de sulfato de bario prensada.

10.-

En el tiempo máximo del procedimiento de consumo, se incorporaron muestras de varios pigmentos a un polietileno de alta densidad utilizando un mezclador Banbury. El desprendimiento causado por este proceso fue observado al microscopio y contado. Cada porción del revestimiento desprendido de la superficie fue contado como una partícula -

15.-

desprendida. A continuación se calculó el porcentaje de -- desprendimiento. La correlación entre la prueba Hoover -- (cálculo Trilac) y la prueba Banbury (cálculo microscópico) se describe en la Tabla 1.

TABLA 1

20.-

% desprendido

<u>Muestra</u>	<u>Cálculo Banbury</u>	<u>Cálculo Trilac Hoover Muller</u>
A	8.2	6.9
B	11.0	14.3
25.- C	23.0	24.5
D	49.7	44.2
E	60.0	59.4
F	10.9	4.0

30.-

La tabla 1 indica que los resultados del cálculo Hoover Muller arrojaron una correlación razonablemente bue

na con los resultados obtenidos cuando un pigmento es sometido a las fuerzas de cisión en un mezclador Banbury. A todos los efectos y propósitos, un desprendimiento del 5 al 10% puede ser tolerado sin un gran cambio en la apariencia visual, en tanto que un cambio mayor puede ser fácilmente detectado visualmente.

Una alternativa de método para calcular el porcentaje de las laminillas desprendidas, implica la medición de la disminución de brillo ofrecido por las reducciones preparadas en la prueba Hoover Muller. En este método, fue calibrado un "TV" 35^o Gloss - netro para leer el 100% de la reducción de la muestra sin triturar, y la lectura de la reducción de la muestra triturada sustraída de 100 fue el porcentaje de las laminillas desprendidas. La correlación entre el cálculo Trilac y la prueba de reflectometría aparecen en la Tabla 2.

TABLA 2

% desprendido

Muestra	Cálculo Trilac	Prueba de reflectometría.
G	65.5	73
H	69.5	70
I	3.2	0
J	4.6	1
K	9.4	4
L	11.1	6
M	15.8	12
N	36.8	25

Aunque la correlación no era exacta, la disminución del brillo, tal como fue medida por la reflectometría,

proporcionó una buena indicación del alcance del desprendimiento.

EJEMPLO 1

- 5.- 300 gramos de mica con un área de superficie BET de $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ fueron esparcidos en 3 litros de agua destilada y se calentó la suspensión. A 68°C ., 88.5 ml de solución de sulfato de titanyl ($12.55 \text{ mg TiO}_2/100 \text{ ml}$) conteniendo 4.4 ml de H_2SO_4 fueron añadidos y la suspensión resultante fue calentada a reflujo y mantenida a reflujo por una hora.
- 10.- Después se dejó que la suspensión reposara y se enfriase, quitando el líquido superflotante y reemplazándolo por tres litros de agua destilada. Después se volvió a dispersar la suspensión y se dejó que reposase nuevamente. El líquido superflotante fue extraído de nuevo y reemplazado por dos
- 15.- litros de agua destilada.

- A continuación se calentó la suspensión a 74°C y se mantuvo a esta temperatura, en tanto que se añadía una solución del 39% FeCl_3 a una proporción de 90 ml/hora, mientras el pH era mantenido constantemente a 3.3 mediante el aditamento de un 35% NaOH . Se añadió una solución total de hierro de 450 ml. Una muestra de 50 ml de las laminillas resultantes fueron lavadas en un tubo Buchner con 200 ml de agua destilada y calcinada como una torta húmeda a 850°C . durante 15 minutos.

- 25.- Las laminillas calcinadas presentaban un color dorado y un R_{max} de 52.8% a 610 mm. La adhesión del revestimiento al substrato fue medido y la reflectometría arrojó un resultado del 7% de desprendimiento.

EJEMPLOS 2 - 3

- 30.- El ejemplo 1 fue repetido dos veces, empleando di

ferentes cargas de mica. En el ejemplo 2, se empleó mica con un área de superficie BET de 3.0 m²/g, y el pigmento calcinado ofreció un desprendimiento del 12.0%. En el ejemplo 3, la mica tenía un área de superficie BET de 3.0 m²/g y se midió un desprendimiento del 0%.

EJEMPLO 4

200 gramos de mica fueron esparcidos en un litro de agua destilada con agitación. La suspensión fue calentada a 74° C y una solución del 10% AlCl₃·6H₂O en agua destilada fue añadida en una proporción de 120 ml/hora, mientras se mantenía el pH a 5.0 mediante el aditamento simultáneo de 35% NaOH. Un total de 140 ml de solución de aluminio fue añadido, siendo agitada la suspensión durante una hora. A continuación se añadió una solución del 39% FeCl₃, en una proporción de 50 ml/hora, manteniendo el pH a 3.5 mediante la agregación del 35% de solución caústica. Fue añadido un total de 350 ml del 39% de solución FeCl₃. Después se lavaron las laminillas en un tubo Buchner, con cuatro litros de agua destilada y calcinadas como una torta húmeda a 850° durante quince minutos.

Las laminillas calcinadas tenían un color bronce dorado y un R_{max} del 59.4% a 597 nm. Se midió la adhesión del revestimiento al sustrato utilizando la reflectometría y se descubrió un desprendimiento del 6%.

EJEMPLO 5 - 6

El ejemplo 4 fue repetido dos veces, con ligeras variaciones en la cantidad de la solución de aluminio y la solución de hierro empleadas. El pigmento nacarado del Ejemplo 5 tenía un color bronceado y contenía 66% de mica, 1.1% Al₂O₃ y 32.8% Fe₂O₃. El pigmento nacarado del ejemplo

6 tenía color cobre, y contenía 61% de mica, 1% Al_2O_3 y 38% Fe_2O_3 .

Con el fin de demostrar la necesidad de una finísima capa intermedia, se llevaron a cabo los siguientes experimentos.

5.-

EJEMPLO 7 - 8

270 gramos de mica fueron suspendidos en 2300 ml de agua destilada y colocados en un recipiente agitado con topes. La suspensión de mica fue calentada a reflujo 45 minutos, tiempo durante el cual se añadió una solución conteniendo 665 ml de solución de sulfato de titanyl (12,5 granos TiO_2 /100 ml) y 33 ml de H_2SO_4 fueron añadidos. Después de un reflujo de una hora, se sacaron las laminillas revestidas y se lavaron con seis litros de agua destilada en un tubo Buchner, secándolas al aire a 120°C. durante una noche y calcinadas a 850°C durante 15 minutos. Las laminillas resultantes ofrecían un color blanco perlado y un R_{max} de aproximadamente el 45%.

15.-

El proceso precedente fue repetido dos veces, - - utilizando diferentes cargas de mica, cada una de las cuales con un área de superficie BET de aproximadamente 3.0 m^2/g . Las laminillas resultantes fueron probadas para la adhesión del revestimiento usando la prueba Hoover Muller, y se descubrió que ofrecían respectivamente un 28% y un 20% - de laminillas desprendidas. La densidad geométrica de capa TiO_2 era aproximadamente de 66 mu.

20.-

25.-

La mica revestida solamente con óxido de hierro - está sujeta a un considerable desprendimiento, cuyo índice varía ostensiblemente de carga a carga de mica por razones desconocidas. Esto quedó de relieve a través de los seis experimentos siguientes.

30.-

EJEMPLOS 9 - 14

- 200 gramos de mica fueron esparcidos en un litro de agua destilada y colocados en un recipiente removido durante el proceso de revestimiento. El pH de la suspensión fue elevado a 2.8 mediante el aditamento de una solución hidratada del 39% de cloruro férrico. Después, la temperatura fue elevada a 74° C, mantenida así durante el proceso de revestimiento. Después de haber alcanzado los 74° C se agregó una solución adicional de cloruro férrico, en una proporción de 50 ml/hora, en tanto se mantenía el pH a 3.3 mediante la adición simultánea de una solución cáustica hidratada al 35%. Se añadió una solución total de 250 ml de cloruro férrico. Las resultantes laminillas revestidas fueron lavadas en cuatro litros de agua destilada en un tubo Buchner para suprimir los iones absorbidos, secados al aire a 120°C durante una hora y calcinados a 850°C durante una hora. El porcentaje desprendido fue determinado después por la prueba de Hoover Muller.
- 5.-
- 10.-
- 15.-

En los ejemplos 9, 10 y 11 se usaron micas del mismo grupo, con una superficie BET de 3.0 m²/g, y el porcentaje desprendido fue del 51.2%, 36,8% y 62.1% respectivamente.

20.-

En los ejemplos 12, 13 y 14 se utilizaron micas de diferentes grupos, que también tenían un área de superficie BET de unos 3 m²/g, y el porcentaje desprendido fue de 7.9%, 11% y 4% respectivamente.

25.-

Mica del mismo grupo fue usada en los ejemplos 7 y 9 - 11, y mica de la misma carga fue utilizada en los ejemplos 2, 8 y 12 - 14. Como la capa TiO₂ es adherida directamente a la mica, se cree que la adhesión de esta capa

30.-

- controlará primeramente la cantidad de desprendimiento en el pigmento. No obstante fue una verdadera sorpresa descubrir que, reduciendo el espesor de la capa de titanio en vez del normalmente empleado, podía realizarse un gran incremento en la adherencia. Los siguientes ejemplos demuestran que la carga de mica que anteriormente había arrojado muy escasos resultados de desprendimiento para el TiO_2 solo (28% -- Ejemplo 7) o Fe_2O_3 (36.8% - 62.1%). Ejemplos 9 - 11) daba entonces buenos resultados (7% - ejemplos 1).
- 5.-
- 10.- Del mismo modo, el grupo de mica que había dado buenos resultados de desprendimiento con Fe_2O_3 solo (4-11% -- Ejemplos 12-14), pero muy pobres resultados con TiO_2 solo -- (20% -- Ejemplo 8) daba entonces buenos resultados de desprendimiento (12% -- Ejemplo 2).

15.-

EJEMPLO 15

- 100 gramos de mica con un área de superficie BET de $3.0 m^2/g$ fueron esparcidos en 1 litro de agua destilada y calentados. A $68^\circ C$, 83 ml de solución de sulfato de tityl (12.55 mg. $TiO_2/100 ml$) conteniendo 4.1 ml de H_2SO_4 concentrado fueron añadidos, y la suspensión resultante se calentó a reflujo, manteniendo el reflujo durante una hora. Después se permitió que la suspensión reposara y se enfriase y el líquido superflotante fue extraído y reemplazado por 1,5 litros de agua destilada. La suspensión fue dispersada de nuevo y se dejó que otra vez se posase. El líquido superflotante fue extraído de nuevo y reemplazado por 1.0 litros de agua destilada.
- 20.-
- 25.-

- La suspensión fue calentada después a $74^\circ C$ y mantenida a esta temperatura, en tanto se añadía una solución al 39% $FeCl_3$, en una proporción de 75 ml/h, mientras el pH
- 30.-

se mantenía constantemente a 3.3. por agregación de 35% - NaOH. Se añadió un total de 150 ml. Una muestra de 50 ml de las laminillas resultantes fue lavada en un tubo Buchner con 200 ml de agua destilada y calcinada como una torta mojada a 850° C durante 15 minutos.

5.-

Las laminillas calcinadas presentaban un color - bronce dorado, un R_{\max} de 45,0% a 640 nm, y un desprendimiento de 17.2% determinado por Espectrofotómetro Trilac.

10.-

Una porción de la torta mojada fue sometida a difracción de Rayos X sin ningún tratamiento calorífero anterior. El esquema de difracción indicó la presencia de más de una forma de hidróxido de óxido de hierro, a saber, \surd - FeOOH y una segunda forma que es probablemente \surd FeOOH. Después del calcinamiento a 850° C, la única forma de hierro era \surd Fe₂O₃. El revestimiento original contenía más de una forma de hidróxido de óxido de hierro.

15.-

Diversos cambios y modificaciones pueden efectuarse en el proceso y productos de este invento, aunque sin apartarse de los propósitos que aquí se establecen. Las diversas incorporaciones aquí mencionadas, lo han sido con el fin de explicar el invento, pero no pretenden limitarlo.

20.-

La presente solicitud que corresponde a la depositada en U.S.A. bajo el número 690,141 de fecha 26 de Mayo de 1.976, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25.-

NOTA

Se declara como de propiedad y novedad para todo el territorio español, el contenido de las siguientes:

REIVINDICACIONES

1ª.- Proceso para preparar nuevos pigmentos nacarados, caracterizado por:

5.- a).- Se revisten partículas de mica con un óxido incoloro elegido del grupo, consistente en bióxido de titanio y óxido de aluminio en forma amorfa mediante una solución de óxido incoloro precursor conteniendo un baño de revestimiento en una proporción tal, que la capa resultante incolora tenga del 1 al 7 por ciento del peso de la mica revestida de óxido incoloro;

10.- b).- Revestir las partículas de mica de óxido incoloro con óxido de hierro en forma amorfa por solución por hidrólisis de un hierro compuesto conteniendo el baño de revestimiento; y

15.- c).- Calcinar las partículas resultantes para producir el deseado pigmento nacarado.

2ª.- Proceso para preparar nuevos pigmentos nacarados, según reivindicación 1ª, que se caracteriza por que el óxido es bióxido de titanio y el referido baño de revestimiento precursor de óxido incoloro, contiene aproximadamente del 0.05 al 3 por ciento de sulfato de titanyl.

3ª.- Proceso para preparar nuevos pigmentos nacarados, según nota 2ª, caracterizado porque la concentración de sulfato de titanyl es aproximadamente del 0.05 al 0.75 por ciento.

4ª.- Proceso para preparar nuevos pigmentos nacarados, según nota 3ª, que se caracteriza porque la concentración de sulfato de titanyl es aproximadamente del 0.1 al 0.5 por ciento.

5ª.- Proceso para preparar nuevos pigmentos nacarados,

- carados, según nota 1^a, que se caracteriza porque el óxido incoloro es óxido de aluminio, y por que la concentración precursora de aluminio compuesto en el aluminio compuesto precursor conteniendo el baño del revestimiento - es aproximadamente del 0.05 al 3. por ciento.
- 5.-
- 6^a.- Proceso para preparar nuevos pigmentos nacarados, según nota 5^a, que se caracteriza porque la concentración de aluminio compuesto es de aproximadamente - el 0.5 al 3 por ciento.
- 10.-
- 7^a.- Proceso para preparar nuevos pigmentos nacarados, según nota 6^a, que se caracteriza porque la concentración de aluminio compuesto es más o menos del 0.75 al 1.5 por ciento.
- 15.-
- 8^a.- Proceso para preparar nuevos pigmentos nacarados, de acuerdo con el cual se obtiene un pigmento - nacarado de mica con revestimiento de óxido de hierro con una fina capa intermedia de óxido incoloro, que se caracteriza por ser producida según el proceso de la nota 1.
- 20.-
- 9^a.- Proceso para preparar nuevos pigmentos nacarados, según el cual el pigmento nacarado de la nota 8^a, se caracteriza porque en el, el óxido de hierro es un 20 a 50 por ciento el peso del pigmento, la mica es de - 50 a 75 por ciento el peso del pigmento, y el óxido incoloro es de 0.5 a 4 por ciento el peso del pigmento.
- 25.-
- 10^a.- Proceso para preparar nuevos pigmentos nacarados, según el cual el pigmento nacarado de la nota 9. se caracteriza porque el óxido de hierro es del 25 al 40 por ciento del peso del pigmento, y en el, que el óxido incoloro está presente en una cantidad de 5 a 35 miligramos por metro cuadrado de superficie de mica y tiene una
- 30.-

densidad geométrica de 2 a 21 μ .

5.- 11.- Proceso para preparar nuevos pigmentos nacarados, según el cual una composición nacarada, caracterizada por un ligero transmitente resinoso suspendido dentro o encima del pigmento nacarado según la nota 8.

10.- 12.- Proceso para preparar nuevos pigmentos nacarados, según el cual una mica revestida, que se caracteriza por mica que presenta en la superficie una delgada capa de óxido incoloro seleccionado del grupo consistente en bióxido de titanio, bióxido de zirconio y por tanto -- sus correspondientes formas hidratadas, la cantidad de óxido incoloro que presenta por tanto la superficie una mezcla de α -FeOOH y γ -FeOOH, la cantidad de la referida mezcla siendo del 20-50 por ciento del peso, del peso total de la mica revestida de óxido de hierro.

15.- 13.- PROCESO PARA PREPARAR NUEVOS PIGMENTOS NACARADOS.

20.- Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de VEINTIDOS hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 29 de Abril 1977

E. GONZALEZ VACAS
P. P.

