



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

C09C 1/64 (2006.01)

C09C 3/04 (2006.01)

B22F 1/02 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

C09D 5/38 (2006.01)

A61Q 3/02 (2006.01)

B02C 17/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005134208/15, 02.04.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
02.04.2004(30) Конвенционный приоритет:
04.04.2003 DE 10315775.1

(43) Дата публикации заявки: 27.05.2006

(45) Опубликовано: 27.09.2008 Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: EP 0451785 A1, 16.10.1991. RU 2058988 C1, 27.04.1996. DE 4132430 A1, 01.04.1993. US 3995815 A, 07.12.1976. WO 9817731 A1, 30.04.1998. ПЛАНОВСКИЙ А.Н. и др. Процессы и аппараты химической технологии. - М.: 1955, с.61-62. HONG S.H., KIM B.K. Effects of lifter bars on the ball motion and aluminum foil milling in tumbler ball mill. Materials Letters, (см. прод.)

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
07.11.2005(86) Заявка РСТ:
EP 2004/003553 (02.04.2004)(87) Публикация РСТ:
WO 2004/087816 (14.10.2004)

Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Ю.Д.Кузнецову, рег.№ 595

(72) Автор(ы):

ШЛЕГЛЬ Томас (DE),
ТРУММЕР Штефан (DE),
ХЕНГЛЯЙН Франк (DE),
ШНАЙДЕР Ральф (DE),
ШУСТЕР Томас (DE)

(73) Патентообладатель(и):

ЭККАРТ ГМБХ УНД КО.КГ (DE)

(54) ТОНКИЕ КРОЮЩИЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ ПИГМЕНТЫ, СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ЭТИХ АЛЮМИНИЕВЫХ ПИГМЕНТОВ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в лакокрасочной, косметической и других отраслях промышленности. Предложены алюминиевые пигменты, по меньшей мере частично покрытые смазкой, имеющие а) коэффициент растекания по воде между 40000 и 130000 см²/г; б) рассчитанную из коэффициента растекания по воде, а также из значения h₅₀ интегрального распределения путем обработки данных по толщине растровой электронной микроскопии

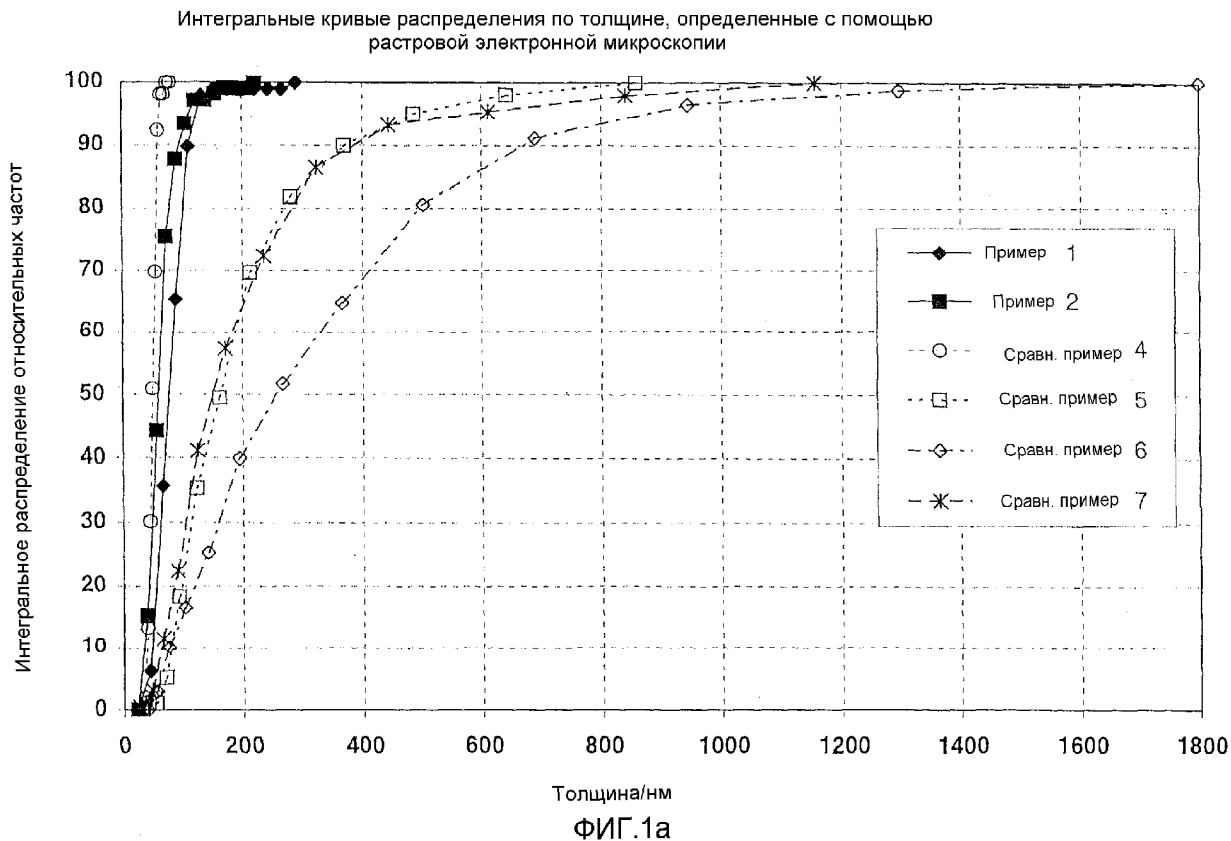
среднюю толщину h от менее 100 до 30 нм; с) определенную путем обработки данных по толщине растровой электронной микроскопии относительную ширину Δh распределения по толщине, которую рассчитывают с помощью соответствующей интегральной кривой относительных частот по формуле:

$$\Delta h = 100 \times \frac{h_{90} - h_{10}}{h_{50}}, \text{ от } 70\% \text{ до } 140\%;$$

д) форм-фактор d₅₀/h более 200; е) степень

шероховатости, которую рассчитывают из измеренной по методу БЭТ удельной площади поверхности и коэффициента растекания согласно следующей формуле: $\text{БЭТ-значение}/2 \times \text{коэффициент растекания}$, от 0,30 до 0,9. Предложен способ получения таких пигментов, а

также лаки, содержащие эти пигменты. Изобретение позволяет получить очень тонкие алюминиевые пигменты без прилипающей полимерной пленки с отличной укрывистостью, сильным блеском и улучшенным металлическим видом, со сниженной склонностью к агломерации. 6 н. и 20 з.п. ф-лы, 4 табл., 5 ил.



(56) (продолжение):

2002, 57, p.275-279. HONG S.H., KIM B.K., Fabrication of aluminum flake powder from foil scrap by a wet ball milling process, Materials Letters, 2001, 51, p.139-143.

RU 2 3 3 4 7 7 1 С 2

RU 2 3 3 4 7 7 1 С 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C09C 1/64 (2006.01)*C09C 3/04* (2006.01)*B22F 1/02* (2006.01)*C09D 5/00* (2006.01)*C09D 5/38* (2006.01)*A61Q 3/02* (2006.01)*B02C 17/00* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005134208/15, 02.04.2004**(24) Effective date for property rights: **02.04.2004**(30) Priority:
04.04.2003 DE 10315775.1(43) Application published: **27.05.2006**(45) Date of publication: **27.09.2008 Bull. 27**(85) Commencement of national phase: **07.11.2005**(86) PCT application:
EP 2004/003553 (02.04.2004)(87) PCT publication:
WO 2004/087816 (14.10.2004)Mail address:
**129010, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. Ju.D.Kuznetsovu, reg.№ 595**

(72) Inventor(s):

**ShLEGL' Tomas (DE),
TRUMMER Shtefan (DE),
KhENGLJaJN Frank (DE),
ShNAJDER Ralf (DE),
ShUSTER Tomas (DE)**

(73) Proprietor(s):

EhKKART GMBKh UND KO.KG (DE)(54) **THIN ALUMINIUM BODY PIGMENTS, METHOD OF PRODUCTION THEREOF AND APPLICATION OF THESE ALUMINIUM PIGMENTS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in paint and varnish, cosmetic and other industries. Offered aluminium pigments are at least partially covered with greasing and having a) water spread coefficient within 40000 and 130000 cm²/g; b) average thickness h within less than 100 to 30 nm calculated from water spread coefficient and integral distribution h₅₀ by data processing on thickness of scanning electron microscopy; c) relative width Δh of thickness distributions determined by data processing on thickness of scanning electron microscopy and calculated by corresponding relative frequencies integral curve by formula:

$$\Delta h = 100 \times \frac{h_{90} - h_{10}}{h_{50}}, \quad 70\% \text{ to } 140\%;$$

d) form-factors d₅₀/h more than 200; e) roughness degree calculated by specific surface area measured by BET method and spread coefficient according to the following formula: BET value/2

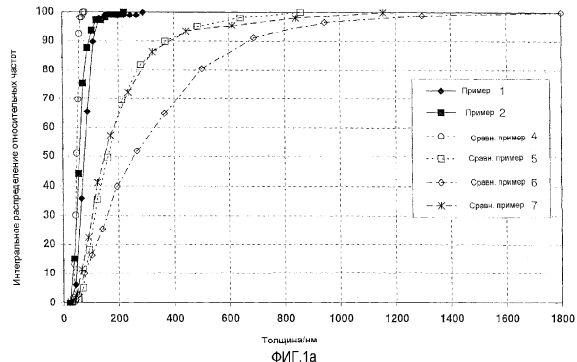
spread coefficient, from 0.30 to 0.9. Method of production of these pigments, as well as varnishes containing these pigments is offered.

EFFECT: production of very thin aluminium pigments without adhesive polymer film having excellent spreading capacity, high gloss value and improved metallic appearance, as well as reduced agglomeration tendency.

26 cl, 10 ex, 4 tbl, 5 dwg

Интегральные кривые распределения по толщине, определенные с помощью

рестровой электронной микроскопии

Толщина, нм
ФИГ.1а

Изобретение относится к алюминиевым пигментам, которые по меньшей мере частично покрыты смазкой, а также способу их получения. Изобретение относится также к применению этих алюминиевых пигментов.

Алюминиевые пигменты являются эффектными пигментами и отличаются своим неповторимым металлическим видом и высокой укрывистостью (кроющей способностью). Благодаря чешуйчатой структуре этих эффектных пигментов, они ориентируются в среде применения параллельно основе (подложке) и за счет комбинации многих отдельных зеркалец вызывают металлический эффект. Этот металлический эффект особенно сильно выражен в жидких лакокрасочных покрытиях. При этом в случае полноцветного лакокрасочного покрытия имеется в виду эффект яркости, зависящий от угла наблюдения и/или угла падения, который называется также «флоп-эффектом». На хороший флоп-эффект влияют многие свойства пигментов: так, важную роль играет их ориентация, их размер и распределение по размерам, текстура их поверхности (шероховатость) и текстура кромок.

Движущей силой для плоскопараллельной ориентации пигментов, которые называют также чешуйками, является, наряду с химической несовместимостью алюминиевых пигментов на межфазной границе с вяжущей системой, прежде всего форм-фактор пигментов. Под форм-фактором понимают отношение продольного размера d к толщине h пигментов. Продольный размер определяют с помощью методов лазерной дифракции. При этом, как правило, привлекают значение d_{50} интегральной кривой распределения.

Так как продольный размер алюминиевых пигментов сильно зависит от соответствующего целевого применения, более высокий форм-фактор и, тем самым, наилучшая возможная ориентация могут быть достигнуты за счет толщины пигментов. Тонкие пигменты ориентируются лучше и при этом имеют более сильный флоп-эффект.

Следующим важным свойством металлических покрытий (покрытий типа «металлик») или печатных красок является их сильный блеск (глянец). Блеск, кроме того, что он является физиологически и психологически обусловленной величиной, может быть, однако, определен согласно стандарту DIN 67530 «Степень блеска» гладкой поверхности по показаниям рефлектометра. Измеряют отражение при угле скольжения и соотносят его с эталоном (как правило, черной полированной стеклянной пластиной). Согласно этому стандарту образцы с сильным блеском (показание рефлектометра >70) измеряют при угле падения или облучения в 20° , а поверхности со средней степенью блеска - при 60° . Условием хорошего блеска металлических покрытий является также как можно лучшая плоскопараллельная ориентация чешуйчатых пигментов в среде применения.

Самые блестящие алюминиевые пигменты с самыми сильными блеском и флоп-эффектом делят в настоящее время на два класса: к первому относятся так называемые пигменты «серебряный доллар», которые могут быть получены мокрым размолотом алюминиевой пудры, а к другому - так называемые «PVD-пигменты» (от англ. «physical vapor deposition» - конденсация из паровой фазы). Пигменты «серебряный доллар» отличаются по сравнению с металлическими пигментами, полученными измельчительным размолотом, относительно круглой формой и относительно гладкой поверхностью.

Полученные мокрым размолотом алюминиевые пигменты с высоким коэффициентом отражения и высокой укрывистостью описаны, например, в патенте EP 0451785 B2. Эти пигменты характеризуются степенью покрытия поверхности воды (коэффициентом растекания) $2,5-5,0 \text{ м}^2/\text{г}$, степенью шероховатости 2,0 и менее и форм-фактором d_{50}/h 90 и более. Из примеров патента EP 0451785 B2 известны форм-факторы с максимальным значением до 140.

В патенте EP 0451785 B2 указывается также на то, что укрывистость алюминиевых пигментов зависит не только от их продольного размера, но и, в особенности, от их толщины. При этом тонкие пигменты имеют более высокую укрывистость.

Алюминиевые пигменты для лакокрасочных покрытий автомобилей имеют обычно значения d_{50} на уровне 15-20 мкм. Полученный согласно основным принципам патента EP 0451785 B2 алюминиевый пигмент со степенью покрытия поверхности воды в $5,0 \text{ м}^2/\text{г}$ и

форм-фактором в 90 имел бы среднюю толщину h в 80 нм и при этом значение d_{50} в 7,2 мкм. Подобный пигмент был бы слишком маленьким, например, для лакокрасочных покрытий автомобилей.

5 Алюминиевые пигменты с обычными для этого сегмента рынка значениями d_{50} на уровне 15-20 мкм и форм-фактором в 90 имели бы среднюю толщину h в диапазоне 167-222 нм.

В патенте США 4318747 раскрыты тонкие алюминиевые пигменты со средним размером менее 5 мкм и с листующимся характером, которые имеют коэффициент растекания по меньшей мере $50000 \text{ см}^2/\text{г}$, а также удельную площадь поверхности, измеренную по методу БЭТ, от $24 \text{ м}^2/\text{г}$ до $93 \text{ м}^2/\text{г}$. Исходя из этих данных, можно рассчитать, что степень шероховатости составляет от 2,4 до 9,3.

Высокая степень шероховатости поверхности этих пигментов приводит к сильному рассеиванию падающего света и, следовательно, к уменьшенному блеску по сравнению с гладкой поверхностью PVD-пигмента.

15 Кроме того, известные из патента США 4318747 алюминиевые пигменты, так же как и алюминиевые пигменты, известные из патента EP 0451785 B2, из-за их малого размера не пригодны, например, для применения в лакокрасочных покрытиях автомобилей.

Пигменты согласно приведенным в патенте США 4318747 примерам всегда размалывали в течение длительного периода времени размола стальными шариками диаметром 5 мм. Применение подобных шариков типично для процессов измельчения.

В патенте США 3776473 описаны алюминиевые пигменты с высокой отражающей способностью и гладкой поверхностью, а также круглой формы. Пигменты, приведенные в примерах осуществления в этом патенте, имеют максимальную степень покрытия поверхности воды всего лишь $15600 \text{ см}^2/\text{г}$.

25 В случае PVD-пигментов получают ультратонкие (толщиной от 20 до 50 нм) алюминиевые пигменты. Распределение по толщине у этих пигментов является исключительно узким. В этом способе алюминий наносят путем осаждением паров в высоком вакууме на пленочную подложку, снабженную удаляемой пленкой («разделительным слоем»). Под удаляемой пленкой имеется в виду, как правило, полимер. Затем осажденный алюминий, насколько возможно, отделяют в растворителе от этой пленочной подложки, и металлическую фольгу измельчают механически или с помощью ультразвука. Получение PVD-пигментов описано, например, в работе J. Seubert и A. Fetz в "PVD Aluminium Pigments: Superior Brilliance for Coatings and Graphic Arts", Coatings Journal, Bd. 84, A6 225-264, июль 2001, стр.240-245.

35 Эти PVD-пигменты благодаря своей чрезвычайной тонкости имеют исключительную укрупненность. Эти тонкие пигменты являются настолько гибкими, что они по-настоящему «облегают» свое основание (грунтовый подслоя). Поэтому для проявления своих оптических возможностей они должны наноситься на гладкое основание.

Однако недостатком этих PVD-пигментов являются чрезвычайно высокие производственные издержки в процессе их получения. Кроме того, недостатком является то, что разделительный слой едва ли может быть полностью удален с частиц пигмента. Однако такая прилипшая полимерная пленка может приводить к возникновению ряда недостатков. Так, в случае печатной краски может возникнуть несовместимость с растворителем печатной краски. Например, полимерные пленки, которые подходят для толуола, могут быть несовместимы в таких растворителях, как спирты или вода. Это проявляется в образовании агломератов, которые совершенно сводят на нет желательные декоративные эффекты.

40 К тому же подобное прилипание полимеров может быть особенно отрицательным, когда алюминиевые пигменты после их получения снабжают химическими защитными оболочками, такими как описанные, например, в документе DE 19635085, чтобы сделать их коррозионно-стойкими.

50 Это же справедливо в случае стабилизации с помощью антикоррозионного средства, такого как описанное, например, в документе DE 10001437. В данном случае остатки

прилипшего разделительного слоя приводят к неравномерному защитному покрытию и препятствуют нанесению воспроизводимого защитного слоя. В частности, использование подобных покрытых подложек в лаках на водной основе, в которых нестабилизированные алюминиевые пигменты вызывают нежелательное газообразование из-за выделения

5 водорода, является с подобными предварительно покрытыми подложками не достижимым воспроизводимым образом.

Следующимотягчающим недостатком является то, что PVD-пигменты имеют чрезвычайно сильную склонность к агломерации. По этой причине PVD-пигменты предлагаются только в очень разбавленных дисперсиях с содержанием алюминиевых

10 пигментов обычно на уровне 10 мас.%. А для большей простоты обращения желательнее иметь препараты с более высоким содержанием алюминиевых пигментов.

Задачей настоящего изобретение является создание очень тонких алюминиевых пигментов без прилипающей полимерной пленки с отличной укрывистостью, сильным блеском и, по сравнению с обычными алюминиевыми пигментами, получаемыми путем

15 обычного мокрого размола, улучшенным металлическим видом, так называемым «эффектом хромирования».

Следующей задачей изобретения является создание очень тонких алюминиевых пигментов с заметно пониженной по сравнению с PVD-пигментами склонностью к агломерации.

20 Далее, необходимо иметь возможность получать подобные пигменты с помощью способа, требующего меньших затрат по сравнению с применяющимся PDV-способом получения.

Эта задача решена за счет создания алюминиевых пигментов, которые по меньшей мере частично покрыты смазкой, причем эти алюминиевые пигменты имеют:

- 25 а) коэффициент растекания по воде между 40000 и 130000 см²/г;
 б) рассчитанную из коэффициента растекания по воде, а также из значения h₅₀ интегрального распределения путем обработки данных по толщине растровой электронной микроскопии среднюю толщину h от менее 100 до 30 нм;
 в) определенную путем обработки данных по толщине растровой электронной
- 30 микроскопии относительную ширину Δh распределения по толщине, которую рассчитывают с помощью соответствующей интегральной кривой относительных частот по формуле:

$$\Delta h = 100 \times \frac{h_{90} - h_{10}}{h_{50}},$$

- 35 от 70% до 140%;
 д) форм-фактор d₅₀/h более 200;
 е) степень шероховатости, которую рассчитывают из измеренной по методу БЭТ удельной площади поверхности и коэффициента растекания согласно следующей формуле:

40 БЭТ-значение/2 × коэффициент растекания,
 от 0,30 до 0,9.

Предпочтительные варианты выполнения алюминиевых частиц согласно изобретению приведены в зависимых пунктах формулы изобретения.

45 Далее, стоящая в основе изобретения задача решена за счет способа получения алюминиевых пигментов по любому из пунктов с 1 по 15 формулы изобретения, который включает в себя следующий этап:

- а) размол алюминиевых частиц с использованием размалывающей установки в присутствии растворителя, смазывающих веществ и мелющих тел, которые имеют индивидуальную массу от 2 до 13 мг, в течение периода времени от 15 до 72 часов с
- 50 получением алюминиевых пигментов.

Предпочтительные варианты выполнения данного способа приведены в зависимых пунктах формулы изобретения.

Далее, задача согласно изобретению решена за счет применения по пунктам 23 или 24, также как лака для ногтей по пункту 25, так и лака на водной основе по пункту 26

формулы изобретения.

Настоящее изобретение относится к алюминиевым пигментам, которые по меньшей мере частично покрыты смазкой, имеют коэффициент растекания по воде от 40000 до 130000 см²/г, рассчитанную из коэффициента растекания по воде, а также из значения h_{50} интегрального распределения путем обработки данных по толщине растровой электронной микроскопии среднюю толщину h от менее 100 до 30 нм, определенную по данным по толщине растровой электронной микроскопии относительную ширину распределения по толщине, которую рассчитывают с помощью соответствующей интегральной кривой относительных частот по формуле

$$\Delta h = 100 \times \frac{h_{90} - h_{10}}{h_{50}},$$

от 70% до 140%, а также форм-фактор d_{50}/h более 200.

Предпочтительными являются алюминиевые пигменты согласно изобретению с коэффициентом растекания по воде от 45000 до 125000 см²/г и вычисленной из коэффициента растекания по воде, а также путем обработки данных по толщине растровой электронной микроскопии (значение h_{50} интегрального распределения) средней толщиной h от менее 89 до 32 нм. Более предпочтительными являются алюминиевые пигменты согласно изобретению с коэффициентом растекания по воде от 50000 до 120000 см²/г, предпочтительно - от 50000 до 90000 см²/г, и средней толщиной h , вычисленной из коэффициента растекания по воде, а также путем обработки данных по толщине растровой электронной микроскопии (значение h_{50} интегрального распределения), от менее 80 до 33 нм, предпочтительно - от менее 80 до 44 нм.

Алюминиевые пигменты согласно изобретению благодаря своей малой толщине имеют очень высокую укрывистость (кроющую способность).

Хорошая ориентация алюминиевых пигментов препятствует, в частности, плохому укладыванию пигментов в среде применения. Для достижения как можно более однородного укладывания пигментов в среде применения предпочтительными являются тонкие пигменты с узким распределением по толщине, а также малым уровнем пигментации.

В случае обычных толстых алюминиевых пигментов и при широком распределении по толщине легко получают неоднородности в укладывании пигментов. Так, в частности, очень толстые пигменты могут служить как «прокладки» (дистанционирующие элементы), что в конечном счете отрицательно влияет на ориентацию (блеск) и укрывистость окружающих пигментов.

Алюминиевые пигменты согласно изобретению неожиданно являются очень тонкими и наряду с этим имеют узкое распределение по толщине. Алюминиевые пигменты согласно изобретению неожиданно оказались похожими по своим оптическим свойствам на PVD-пигменты, однако по сравнению с затратным PVD-способом получения производятся существенно проще и имеют заметно лучшие свойства обращения с ними, что, например, позволяет применять существенно более высокие концентрации в препаратах.

Точную среднюю толщину чешуйчатых металлических пигментов определить очень сложно. Стандарт DIN 55923 дает инструкцию по измерению степени покрытия поверхности воды (растекания) «листующихся» пигментов.

В данном случае определенную навеску алюминиевых пигментов в легко улетающемся органическом растворителе наносят на поверхность воды в ванне. В виде «листующегося» пигмента алюминиевый пигмент покрыт, например, стеариновой кислотой и за счет этого является сильно гидрофобным. Пигменты растекаются по поверхности воды и образуют серебристую металлическую пленку. Путем перемешивания стеклянной палочкой их распределяют до равномерной, «без облаков», металлической пленки. Затем эту пленку сдавливают двумя линейками вместе, пока в ней не обнаружится первая складка. Тогда эту пленку снова разжимают, и так до тех пор, пока складка не исчезнет. Покрытые металлической пленкой площади обмеряют и, с учетом навески

пигментов, указывают в виде коэффициента растекания в $\text{см}^2/\text{г}$ (или также в $\text{м}^2/\text{г}$).

В этом методе предполагается, что металлические пигменты, по меньшей мере в середине пленки, расположены поодиночке рядом друг с другом и, следовательно, представляют собой единственный «монослой» пигмента.

5 Средняя толщина h в нанометрах (нм) этих пигментов рассчитывается из коэффициента растекания по следующей формуле:

$$h = \frac{10^7 \text{ (нм/см)}}{\rho \text{ (г/см}^3\text{)} \times \text{Коэффициент растекания (см}^2/\text{г)}}$$

10 где ρ является физической удельной плотностью адсорбированных стеариновой кислотой пигментов. Сюда подставляют обычно значение примерно $2,5 \text{ г/см}^3$.

В данном стандарте предусмотрено исследование только листующихся пигментов. Традиционные нелистующиеся пигменты также могут быть измерены по этому методу, если они перед растеканием снабжены стеариновой кислотой.

15 Исходя из коэффициента растекания, можно определить только среднюю толщину h пигментов, однако о ширине распределения по толщине этот метод не позволяет сказать ничего.

Толщина пигментов может быть определена также с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ). При этом измеряют такое количество частиц, которое необходимо для 20 того, чтобы получить репрезентативное среднее значение. Обычно измеряют примерно 100 частиц. С помощью этого способа, в отличие от метода растекания по воде, получают также представление о распределении пигментов по толщине.

В качестве среднего значения предлагается значение h_{50} интегральной кривой распределения по толщине. Мера ширины Δh распределения задается следующей 25 формулой:

$$\Delta h(\%) = 100 \times \frac{h_{90} - h_{10}}{h_{50}}$$

где индексы относятся к соответствующему значению интегрального распределения.

30 Пигменты согласно изобретению имеют относительную ширину Δh распределения по толщине от 70 до 140%.

Предпочтительно пигменты согласно изобретению имеют относительную ширину Δh распределения по толщине от 75 до 120%.

35 Под форм-фактором f понимается отношение среднего значения продольного размера к средней толщине пластинок алюминиевого пигмента.

Продольный размер d (диаметр) определяют в экспериментах по дифракции лазерных лучей на основании теории дифракции Фраунгофера и/или Ми. В основе обработки данных по дифракции лежит модель, которая относится к диаметру эквивалентной сферы. Поэтому 40 никакой абсолютной величины не получают, однако измеренный таким образом диаметр утвердился как надежная относительная величина при описании размерных характеристик чешуйчатых металлических пигментов.

В этом случае безразмерный форм-фактор f определяется как

$$f = 1000 \times \frac{d_{50} \text{ (мкм)}}{h \text{ (нм)}}$$

45 При этом значение d_{50} соответствует 50% интегральной кривой распределения, измеренного и оцененного в виде распределения эквивалентных сфер по объему.

Следующей величиной для охарактеризовывания пигментов является безразмерная степень шероховатости R . Под ней понимается отношение удельной площади поверхности, измеренной по методу БЭТ (DIN 66132), к геометрической площади поверхности пигментов. 50 Последняя может быть рассчитана, в пренебрежении кромками пигментов, как удвоенный коэффициент растекания:

$$R = \frac{\text{БЭТ-значение (м}^2/\text{г)} \times 10^4}{2 \times \text{Коэффициент растекания (см}^2/\text{г)}}$$

Степень шероховатости также должна рассматриваться как относительная величина, так как оба метода определения площади поверхности не дают точных результатов. Идеально гладкая поверхность теоретически должна иметь степень шероховатости, равную 1, однако фактически порой получают величину, меньшую 1.

5 По продольному размеру алюминиевые пигменты согласно изобретению не отличаются принципиально от традиционных, имеющихся на рынке алюминиевых пигментов, которые получают мокрым размолотом. В частности, размеры зависят от целевого применения. Значения d_{50} распределения по длине предпочтительно составляют более 6 мкм, более предпочтительно - находятся в интервале от 6 мкм до 50 мкм, предпочтительнее - от 8 мкм до 45 мкм, еще предпочтительнее - от 12 мкм до 40 мкм, еще более предпочтительно - от 15 мкм до 30 мкм, наиболее предпочтительно - от 20 мкм до 25 мкм.

10 Пигменты согласно изобретению отличаются форм-фактором f более 200. Предпочтительно пигменты согласно изобретению имеют форм-фактор f свыше 220, более предпочтительно - более 240, предпочтительнее - более 300. Согласно одному более предпочтительному варианту выполнения, алюминиевые пигменты имеют степень шероховатости R от 0,35 до 0,9, более предпочтительно - от 0,4 до 0,8.

15 Эти величины показывают, что речь идет об очень тонких пигментах с относительно гладкими поверхностями.

20 Характерным для пигментов согласно изобретению является, кроме того, сравнительно низкое содержание активного алюминия.

Это содержание может быть определено с помощью того, что определенное количество алюминиевых пигментов полностью растворяют в спиртовом растворе и в условиях термостатирования волюметрически регистрируют образующийся водород. Содержание алюминия в этих пигментах составляет от 85 до 93, предпочтительно - от 87 до 92%, в расчете на полную массу алюминиевых пигментов. Это сравнимо - в случае алюминиевых пигментов, полученных мокрым размолотом, - со значениями от 93 до 97% для обычных пигментов.

25 Оставшуюся часть пигмента может составлять оксид алюминия, а также связанные на поверхности жирные кислоты. Из-за малой толщины алюминиевые пигменты согласно изобретению имеют сравнительно высокое содержание оксида. Также и содержание жирных кислот является сравнительно высоким. Последнее можно грубо оценить из элементного анализа на содержание C . Оно в пигментах согласно изобретению из предварительно промытой ацетоном или сравнимыми растворителями и затем высушенной алюминиевой пудры обычно составляет от 0,7 до 1,5 мас.%, предпочтительно - от 0,8 до 1,4 мас.%.

35 В случае алюминиевых пигментов согласно изобретению речь идет об очень тонких пигментах с узким распределением по толщине. Подобные пигменты обладают очень высокой укрывистостью. Алюминиевые пигменты согласно изобретению предпочтительно имеют распределение по толщине со значением d_{95} менее 200 нм, предпочтительно - менее 150 нм. Узкое распределение по толщине благоприятно влияет на хорошее укладывание пигментов в среде применения, например лаке или печатной краске. С пигментами согласно изобретению можно получить, например, кроющее лакокрасочное покрытие с очень малой толщиной слоя, например с толщиной слоя менее 10 мкм, с очень сильным блеском и очень хорошим флоп-эффектом.

45 В частности, при нанесении лакокрасочных покрытий на автомобили существует потребность в меньших толщинах слоя. Здесь движущей силой является прежде всего экономия затрат. До настоящего времени толщина базисного слоя лака находится в типичном интервале около 15 мкм. Уже сейчас в случае очень изогнутых формованных деталей, таких как, например, нажимные дверные ручки, также обычно применяют слои очень маленькой толщины. Было бы желательным, если бы было можно использовать слои с более низкой толщиной вплоть до менее 10 мкм. Разумеется, толщина слоя не должна быть слишком низкой, так как иначе возникнут проблемы с адгезией, покрытием и/или пигментацией.

Пигменты согласно изобретению исключительно благоприятно подходят для применения в покрывных средствах, которые должны наноситься слоем очень малой толщины.

5 Далее детально остановимся на способе получения алюминиевых пигментов согласно изобретению. Данный способ отличается чрезвычайно щадящим деформационным измельчением частиц алюминия. В частности, способ состоит из следующих этапов:

Частицы алюминия измельчают с использованием размалывающей установки, предпочтительно - шаровой мельницы, бисерной мельницы или атритора, в присутствии растворителей и смазочных веществ в качестве интенсификатора размола и мелющих тел, имеющих индивидуальную массу от 2 до 13 мг, в течение периода времени от примерно 15 до примерно 72 часов.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления изобретения мелющие тела имеют индивидуальную массу от 5,0 до 12,0 мг. В качестве мелющих тел предпочтительно применяют сферообразные тела, более предпочтительно - шарики.

15 Алюминиевые пигменты, полученные после размола алюминиевых частиц, отделяют от мелющих тел, предпочтительно - мелющих шариков. На одном дальнейшем этапе способа полученные алюминиевые пигменты могут быть подвергнуты сортировке (классификации) по размерам. Затем алюминиевые пигменты могут быть переведены в подходящую форму предложения. Например, отсортированные или неотсортированные алюминиевые
20 пигменты могут быть переведены в порошковую форму, предпочтительно - в непылящую порошковую форму. Но алюминиевые пигменты могут быть также переведены с помощью уплотнения в пасту, гранулят, гранулы.

Под гранулами в духе изобретения понимают также брикеты, таблетки или «колбаски».

Грануляция может быть проведена на тарельчатом грануляторе обычным образом.
25 Таблетирование может проводиться в таблеточно-формующем устройстве. Колбаски могут быть получены способом прессования из алюминиевой пасты или порошка или с помощью того, что алюминиевую пасту выдавливают через экструдер, и экструдированные жгуты пасты делят циркулирующим ножевым устройством. Гранулирование алюминиевых пигментов согласно изобретению может быть осуществлено, например, путем
30 гранулирования распылением.

Алюминиевые пигменты согласно изобретению могут быть изготовлены чрезвычайно благоприятно в виде гранулята или гранул с высоким содержанием алюминиевого пигмента, например, от 98 мас.% до 50 мас.%, предпочтительно - от 95 мас.% до 70 мас.%. Указанные препараты могут очень хорошо вводиться, например, в лакокрасочные
35 системы или печатные краски, не вызывая нежелательной агломерации алюминиевых пигментов.

Размол может проходить в растворителе при массовом отношении растворителя к частицам алюминия от 2,8 до 10 и при массовом отношении мелющих шариков к частицам алюминия 20-70 и со смазочными веществами в качестве интенсификатора размола.

40 Важным параметром является критическое число оборотов $n_{\text{крит}}$, которое указывает, с какого момента шарики будут прижаты центробежной силой к стенкам мельницы, и при этом больше не будет происходить практически никакого размола:

$$n_{\text{крит}} = \sqrt{\frac{g}{2\pi^2} \cdot \frac{1}{D}}$$

45 где D является диаметром барабана, а g - гравитационная постоянная.

Скорость вращения шаровой мельницы составляет предпочтительно от 25% до 68%, более предпочтительно - от 50% до 62%, от критического числа оборотов $n_{\text{крит}}$.

Низкие скорости вращения способствуют медленной деформации частиц алюминия. Чтобы вызвать медленное деформирование, в способе согласно изобретению
50 предпочтительно применяются также легкие мелющие шарики. Мелющие шарики с индивидуальной массой выше 13 мг деформируют частицы алюминия слишком сильно, что ведет к преждевременному разрушению. В качестве частиц алюминия предпочтительно используют алюминиевую пудру.

Указанные выше условия приводят к очень щадящему размолу, при котором частицам алюминия медленно придается форма, а разрушения вследствие ударов шариков с повышенной кинетической энергией предотвращаются. Из-за исключительно щадящего способа размол этот тип размол длится сравнительно долго. Время размол составляет
5 от 15 до 72 ч, предпочтительно - от 16 до 50 ч. Большие времена размол ведут к большому числу столкновений пигмент-шарик. Благодаря этому пигмент формируется очень равномерно, что проявляется в очень гладкой поверхности и узком распределении по толщине.

В отличие от обычных способов размол, в способе согласно изобретению
10 подавляющая часть частиц алюминия не дробится или измельчается, а исключительно щадящим образом деформируется в течение длительного периода времени.

Под размалываемым сырьем из алюминия предпочтительно имеется в виду
алюминиевая пудра. Эту алюминиевую пудру получают предпочтительно в «атомайзерах»
(распылителях) путем распыления жидкого алюминия. Может применяться также
15 пленочный порошок из алюминиевой фольги, а также отходы фольги. Пудра может иметь круглую или угловатую форму частиц. Частицы алюминия в виде игл в способе согласно изобретению в качестве исходного материала не применяются, так как они не могут быть размолоты до тонких эффектных пигментов. Предпочтительно, чтобы частицы алюминия имели форму от круглой до эллипсоидной.

Алюминиевая пудра должна предпочтительно иметь средний диаметр менее 100 мкм, а
20 предпочтительно - ниже 30 мкм, более предпочтительно - ниже 20 мкм, еще более предпочтительно - ниже 10 мкм. Чистота применяемого алюминия составляет предпочтительно от 99,0 до выше 99,5%.

В качестве смазочного вещества может применяться множество соединений. Так,
25 алюминиевые пигменты могут быть по меньшей мере частично покрыты жирными кислотами. Здесь можно назвать применяющиеся уже долгое время жирные кислоты с алкильными остатками, содержащими от 10 до 24 атомов С. Предпочтительно, применяют стеариновую кислоту, олеиновую кислоту или их смеси. При этом стеариновая кислота в качестве смазки приводит к получению листующихся пигментов, а олеиновая кислота,
30 напротив, нелистующихся пигментов. Листующиеся пигменты отличаются тем, что они всплывают в среде применения, например лаке или печатной краске, то есть располагаются на поверхности среды применения. Нелистующиеся пигменты, наоборот, располагаются внутри среды применения. К жирным кислотам могут быть дополнительно добавлены, например, длинноцепочечные аминокислоты. Жирные кислоты могут иметь
35 животное или растительное происхождение. Также в качестве смазки могут применяться органические фосфоновые кислоты и/или сложные эфиры фосфорных кислот.

Смазка не должна использоваться в слишком малом количестве, так как в противном случае вследствие сильной деформации частиц алюминия очень большие поверхности
40 получаемых пластинчатых алюминиевых пигментов будут насыщены адсорбированной смазкой в недостаточной степени. В этом случае может произойти плотное слипание. Поэтому типичные количества составляют от 1 до 20 мас.%, предпочтительно - от 2 до 15 мас.% смазки в расчете на массу используемого алюминия.

Выбор растворителя сам по себе не критичен. Можно использовать обычные
растворители, такие как уайт-спирит, сольвент-нафта и т.д. Возможно также применение
45 спиртов, таких как, например, изопропанол, простых эфиров, кетонов, сложных эфиров и т.п.

Также в качестве растворителя можно применять воду (по меньшей мере - в
преобладающей доле). В этом случае применяемые смазки должны, разумеется, иметь
заметное ингибирующее коррозию действие. В этом случае предпочтительными являются
50 фосфоновые кислоты и/или сложные эфиры фосфорных кислот, которые могут также иметь этоксилированные боковые цепи. В этом случае при размол также предпочтительно добавление ингибиторов коррозии.

Предпочтительным образом применяемые шарики имеют предпочтительно

индивидуальную массу от 2 до 13 мг. Более предпочтительно, чтобы предпочтительным образом применяемые шарики имели индивидуальную массу от 5,0 до 12,0 мг.

Предпочтительными являются шарики с гладкими поверхностями, по возможности круглой формы и однородные по размеру. Материал шариков может представлять собой сталь, 5 стекло или керамику, такую как, например, оксид циркония или корунд.

Температуры по время процесса размола лежат в интервале от 10°C до 70°C.

Предпочтительными являются температуры в интервале от 25°C до 45°C.

Благодаря способу согласно изобретению алюминиевые пигменты согласно изобретению исключительно благоприятно не содержат прилипших полимерных пленок.

10 Поэтому алюминиевые пигменты согласно изобретению не обладают тем недостатком алюминиевых пигментов, полученных PVD-способом, который заключается в наличии прилипших остатков разделительных слоев. Кроме того, способ их получения дешевле, чем затратные PVD-способы получения. Отделение полученных алюминиевых пигментов от мелющих тел, предпочтительно мелющих шариков, может быть проведено обычным 15 способом путем просеивания.

После отделения мелющих шариков алюминиевые пигменты предпочтительно подвергают сортировке по размерам. Эта сортировка должна проводиться щадящим образом, чтобы не разрушить тонкие алюминиевые пигменты. Под этим может 20 подразумеваться, например, мокрое просеивание, декантация или также разделение седиментацией. При мокром просеивании обычно будут отсеяны крупные фракции. При других способах может быть отделена, в частности, и мелкая фракция. Наконец, суспензию отделяют от избыточного растворителя (например, с помощью фильтр-пресса).

На последнем этапе проводится переработка в желательную форму предложения. Она может включать в себя добавление растворителя с получением пасты или высушивание с 25 получением порошка.

Высушенный порошок может быть переработан в подходящем гомогенизаторе в непылящий металлический порошок путем добавления очень малого количества растворителя (<10%). Также и осадок на фильтре может сначала быть высушен, а потом другим растворителем снова быть переведен в пасту (смачивание).

30 Наконец, пигменты согласно изобретению могут быть переработаны путем переведения осадка на фильтре посредством подходящей дисперсии подходящей смолы в гранулы, гранулят или таблетки. Эти формы предложения обладают тем достоинством, что они не пылят, легко дозируются и являются исключительно легко диспергируемыми.

Из-за весьма высокой удельной площади поверхности алюминиевых пигментов согласно 35 изобретению, например, для гранулирования алюминиевых пигментов согласно изобретению должны применяться относительно большие количества диспергирующей смолы.

Предпочтительно применяют 2-50 мас.%, более предпочтительно - от 5 до 30 мас.% смолы в расчете на полную рецептуру гранул.

40 Для гранулирования может применяться большое число диспергирующих смол. Примерами их являются смолы как синтетического, так и натурального происхождения. Они включают в себя, например, алкидные смолы, карбоксиметильные смолы и смолы карбоксиэтилцеллюлозы, ацетат целлюлозы, ацетатпропионат целлюлозы (CAP) и ацетатбутират целлюлозы (CAB), кумароно-инденовые смолы, эпоксидные сложные 45 эфиры, эпоксидно-меланиновые и эпоксидно-фенольные конденсаты, этил и метилцеллюлоза, гидроксипропилметилцеллюлоза, кетоны и смолы малеиновой кислоты, меламиновые смолы, нитроцеллюлозные смолы, фенольные и модифицированные фенольные смолы, полиакриламидные, поликарбонатные, полиамидные, сложные полиэфирные смолы, простые полиэфирные смолы, 50 полиуретановые и поливинильные смолы.

Среди этих полимерных смол следует упомянуть, в частности, акрилатные сополимеры и смолы акриловых сложных эфиров, смолы полиакрилонитрильных и акрилонитрильных сополимеров, сополимеры бутадиена и винилиденхлорида, бутадиен-стирольные

сополимеры, метакрилатные и метилметакрилатные сополимеры, а также полибутеновые, полиизобутиленовые, поливинилацетатные смолы, смолы поливинилового спирта, поливинилхлоридные смолы, смолы поливинилового эфира, поливинилпирролидона и полистирола. Другие сополимеры включают в себя смолы сополимеров стирола с

5 ангидридом малеиновой кислоты, стирола с шеллаком, винилхлорида с винилацетатом, винилхлорида с виниловым эфиром и винилхлорида с винилиденхлоридом.

Кроме того, рассматриваются смолы натурального происхождения, такие как гуммиарабик, гуттаперча, казеин и желатин.

Предпочтительными являются альдегидные смолы, такие как серия лапораль производства BASF AG, Людвигсхафен, Германия. Кроме того, в качестве связующих материалов применимы воски. Здесь в качестве примеров следует назвать натуральные воски, такие как пчелиный воск, канделильский, карнаубский, монтанный воски, а также парафиновые воски. Также рассматриваются синтетические воски, такие как, например, полиэтиленовые воски.

15 Неожиданно было обнаружено, что склонность к агломерации у алюминиевых пигментов согласно изобретению заметно меньше, чем у PVD-пигментов.

Было предположено, что этот эффект, помимо толщины пигментов, связан также с распределением по толщине и степени шероховатости алюминиевых пигментов согласно изобретению. При ширине распределения по толщине в интервале от 70% до 140%

20 происходит сильное снижение склонности к агломерации. Кроме того, алюминиевые пигменты согласно изобретению из-за способа их получения имеют некоторую степень шероховатости или волнистости, препятствующей плоскопараллельному укладыванию, то есть агломерации алюминиевых пигментов друг на друге, неожиданно не приводящую к существенному отрицательному влиянию на такие оптические свойства алюминиевых

25 пигментов согласно изобретению, как отражательная способность и блеск.

В отличие от PVD-пигментов, уложенные друг на друга алюминиевые пигменты согласно изобретению благодаря их шероховатости или волнистости имеют только точечные контактные поверхности друг с другом. Поэтому в отличие от PVD-пигментов образование короткодействующих сил притяжения, таких как силы Ван-дер-Ваальса или водородные

30 мостики, будет минимальным, и поэтому агломерирование или агрегация затруднены.

В еще одном варианте осуществления изобретения алюминиевые пигменты согласно изобретению дополнительно покрыты или облицованы пассивирующим слоем ингибитора и/или пассивирующим коррозионно-защитным слоем. Подобные покрытия позволяют, во-первых, надежно применять пигменты согласно изобретению в лаках на водной основе

35 и/или при наружных видах применения.

Механизм действия пассивирующих слоев является сложным. В случае ингибиторов он основан преимущественно на стерических эффектах. Поэтому подавляющая часть ингибиторов имеет также ориентирующее действие в смысле «листующийся» и «нелистующийся», то есть всплывающий или не всплывающий в среде.

40 Ингибиторы добавляют, помимо прочего, в низких концентрациях, по порядку величины от 0,5 мас.% до 15 мас.% от массы применяемого алюминиевого пигмента.

Для ингибирования особенно подходят:

органические модифицированные фосфоновые кислоты общей формулы R-P(O)(OR₁)(OR₂), где R = алкил, арил, алкиларил, арилалкил, а также простой алкиловый

45 эфир, в частности этоксилированный алкиловый эфир, а R₁, R₂=H, C_nH_{2n+1}, с n=1-6, причем алкил может быть разветвленным или неразветвленным. R₁ может быть равным или отличным от R₂;

органические модифицированные фосфорные кислоты и их сложные эфиры общей формулы R-O-P(OR₁)(OR₂) с R = алкил, арил, алкиларил, арилалкил, а также простой

50 алкиловый эфир, в частности этоксилированный алкиловый эфир, а R₁, R₂=H, C_nH_{2n+1}, с n=1-6, причем алкил может быть разветвленным или неразветвленным.

Могут применяться чистые фосфоновые кислоты или их сложные эфиры или фосфорные кислоты или их сложные эфиры, или же их произвольные смеси.

В случае размола частиц алюминия преимущественно в водном растворителе подобные ингибиторы применяют в качестве интенсификаторов размола с тем, чтобы предотвратить опасное с точки зрения техники безопасности образование водорода в процессе размола.

Далее, пассивирующий слой ингибитора может состоять из или содержать
5 ингибирующие коррозию органические функционализированные силаны, алифатические или циклические амины, алифатические или ароматические нитросоединения, кислород-, серу- и/или азотсодержащие гетероциклы, такие как, например, производные тиомочевины, серу- и/или азотсодержащие соединения высших кетонов, альдегидов и спиртов (жирные спирты), тиолы, β-эфиркетоны, β-дикетоны или их смеси. Однако пассивирующий слой
10 ингибитора может состоять также и из указанных выше веществ. Предпочтительными являются органические фосфоновые кислоты и/или сложные эфиры фосфорных кислот или их смеси.

Пассивирование с помощью коррозионно-защитных барьеров с химическим и физическим защитным действием может быть реализовано разнообразными путями.

15 Пассивирующие коррозионно-защитные слои, которые обеспечивают алюминиевым пигментам особенно хорошую защиту от коррозии, содержат или состоят из оксида кремния, оксида хрома, который предпочтительно нанесен способом хромирования, оксида циркония, оксида алюминия, полимеризованных синтетических смол, оксидов ванадия, оксидов и/или пероксидов молибдена, фосфатов, фосфитов или боратов или их смесей.

20 Предпочтительными являются слои из оксида кремния и оксида хрома (хромирование). Слои из SiO₂ предпочтительно получают способом золь-гель в органических растворителях с толщиной слоя 20-150 нм. Пассивирующий коррозионно-защитный слой наиболее предпочтительно содержит диоксид кремния, причем поверхность диоксида кремния предпочтительно покрыта силанами.

25 Предпочтительно, алюминиевые пигменты окислены влажно-химическим способом водой и имеют окрашенный вид.

Алюминиевые пигменты согласно изобретению находят применение в покрытиях, лаках, печатных красках, порошковых лакокрасочных покрытиях, пластмассах, защитной печати, керамике и косметических препаратах (композициях). Предпочтительно, алюминиевые
30 пигменты согласно изобретению применяют в рецептурах лака для ногтей. Лак для ногтей согласно изобретению обладает превосходным металлическим видом.

Пассивированные дополнительным покрытием алюминиевые пигменты согласно изобретению предпочтительно применяют в лаках на водной основе и при наружных видах применения. Лак на водной основе согласно изобретению содержит, кроме таких
35 пассивированных алюминиевых пигментов согласно изобретению, обычные совместимые с водой связующие, такие как сложные полиэфиры, полиакрилаты, полиметакрилаты и/или полиуретаны и т.д.

Следующие примеры поясняют изобретение, не ограничивая его.

Примеры согласно изобретению с 1 по 3:

40 Пример 1:

В чашечный истиратель (длина 32 см, ширина 19 см) добавляют 3,1 кг стеклянных шариков (диаметр 2 мм), 310 г уайт-спирита, 93 г алюминиевой пудры (средний диаметр <8 мкм) и 9,3 г олеиновой кислоты. Затем размалывают в течение 20 ч при 57
45 об/мин. Продукт отделяют от мелющих шариков промывкой уайт-спиритом и затем просеивают мокрым просеиванием через сито с ячейками 25 мкм. Мелкую фракцию с помощью нутч-фильтра по существу освобождают от уайт-спирита и затем в лабораторном смесителе посредством уайт-спирита превращают в пасту (доля твердой фазы примерно 70%).

Пример 2:

50 Размол такой же, как в примере 1, однако с пудрой среднего диаметра <6 мкм и длительностью размола 23 ч.

Пример 3:

В чашечный истиратель (длина 32 см, ширина 19 см) вводят 5,0 кг стальных шариков

(диаметр 1,1 мм, масса 5,5 мг), 160 г уайт-спирита, 150 г алюминиевой пудры (средний диаметр <8 мкм) и 6 г олеиновой кислоты. Затем размалывают в течение 16 ч при 60 об/мин. Продукт отделяют от мелющих шариков промывкой достаточным количеством уайт-спирита и затем просеивают мокрым просеиванием через сито с ячейками 25 мкм. Мелкую фракцию фильтрованием через нутч-фильтр по существу освобождают от уайт-спирита и затем в лабораторном смесителе уайт-спиритом превращают в пасту (доля твердой фазы примерно 70%).

Сравн. пример 4: Metalure L 55300 (фирма Eckart).

Сравн. пример 5: МН 8801 (фирма Asahi).

Сравн. пример 6: МН 9901 (фирма Asahi).

Сравн. пример 7: VP 53534 (фирма Eckart), пигмент «серебряный доллар».

Сравн. пример 8: МЕХ 2192 (фирма Eckart), пигмент «серебряный доллар».

Образцы из примеров согласно изобретению, а также выбранных сравнительных примеров характеризовали по коэффициенту растекания и рассчитанной из нее средней толщине.

Определение коэффициента растекания проводили, следуя стандарту DIN 55923. При этом в дополнение к этому стандарту, который относится только к листующимся пигментам, нелистующиеся пигменты перед растеканием переводили в листующиеся путем следующей обработки: отвешивали 200 мг алюминиевых пигментов в виде пасты или осадка на фильтре, диспергировали в растворе 3,15 г стеариновой кислоты и 63 мл уайт-спирита и 12 мин обрабатывали в ультразвуковой бане. Затем дисперсию откачивали на стеклообразную фритту, 3 раза дополнительно промывали ацетоном, откачивали сухим способом и сушили в вакуумном эксикаторе. Затем в обычном случае примерно 4 мг алюминиевой пудры, смазанной стеариновой кислотой, стеклянной палочкой превращали в пасту на часовом стекле с помощью нескольких капель н-бутанола, и затем всю пасту вводили в ванну для растекания.

Однако в случае очень тонких алюминиевых пигментов согласно изобретению при получении образцов обнаружилась одна особенность. Здесь значения коэффициента растекания были настолько высокими, что металлическая пленка была слишком большой для водяной ванны, соответствующей DIN 55923. Металлическое зеркало металла соответствующим образом установленных размеров могло быть получено только при порции образца в 1 мг. Однако в этом случае в измеренных значениях становится заметной отчетливая дисперсия (>10%), которая обусловлена возникающей ошибкой взвешивания.

Альтернативно, с этими образцами со смазанной стеариновой кислотой алюминиевой пудрой получали дисперсию в н-бутаноле. Концентрацию рассчитывали так, чтобы 1 мл этой дисперсии содержал примерно 1 мг пигмента. Для отбора проб при интенсивном перемешивании (для уменьшения осаждения частиц пигмента) отбирали примерно 1 мл дисперсии с помощью пипетки со шкалой, и дисперсию осторожно распределяли по ванне для растекания. Относительная дисперсия коэффициента растекания составляла при этом способе менее 10%.

Образцы примеров 1-3 согласно изобретению, а также выбранных сравнительных примеров для более детального определения толщины частиц характеризовали с использованием автоионного растрового электронного микроскопа. Для исследования с помощью РЭМ образцы готовили следующим образом:

а) Алюминиевые пигменты согласно изобретению и обычные пигменты, полученные мокрым размолотом

Алюминиевые пигменты согласно изобретению или обычные алюминиевые пигменты, полученные путем обычного мокрого размола, которые находились в виде пасты или осадка на фильтре, сначала промывали ацетоном, а затем сушили.

Смолу, обычную при электронной микроскопии, например, TEMPFIX (Gerhard Neubauer Chemikalien, D-48031 Мюнстер, Германия), наносили на тарелку для образцов и на электроплитке нагревали до размягчения. Затем тарелку для образцов снимали с плитки,

и алюминиевую пудру насыпали на размяченную смолу. Смола при охлаждении снова становится твердой, и насыпанные алюминиевые пигменты могут, в результате взаимного влияния адгезии и силы тяжести, быть получены стоящими почти вертикально и неподвижно на тарелке для образцов. Поэтому измерять пигменты электронным микроскопом лучше сбоку. При измерении толщины оценивается азимутальный угол α пигмента к плоскости, нормальной к поверхности, и по нему проводится оценка толщины по формуле:

$$h_{эфф} = h_{измер} / \cos \alpha.$$

Из значений $h_{эфф}$ на основе относительной частоты (частотности) ее встречаемости устанавливается интегральная кривая распределения. Просчитано по меньшей мере примерно 100 частиц.

b) PVD-пигменты

Суспензию PVD-пигментов несколько раз промывали большим избытком ацетона, чтобы по существу освободить ее от остатков разделительного слоя. Затем PVD-пигменты диспергировали в ацетоне, и одну каплю дисперсии распределяли по стеклу микроскопа. После улетучивания растворителя стекло разбивали. Отдельные осколки могли быть введены в электронный микроскоп стоящими вертикально. При острых краях разлома могло быть измерено достаточное количество PVD-пигментов. Здесь благодаря узкому распределению по толщине для достижения убедительных результатов достаточно примерно 50 частиц.

Интегральные распределения по толщине различных образцов согласно изобретению и сравнительных образцов представлены на фиг. 1a и 1b. Кривые на фиг. 1b представляют собой увеличенный участок кривых с фиг. 1a. Число измеренных частиц составляет от 50 (PVD-пигменты) до 192 (обычные пигменты). Статистический анализ показал, что интегральная кривая распределения для пигментов согласно изобретению и обычных пигментов, полученных мокрым разломом, была по существу постоянна, начиная от 75 до 100 частиц.

Результаты суммированы в таблице 1.

Обычно получается хорошее соответствие с определенной по методу коэффициента растекания средней толщиной $h_{растекание}$ и медианой (срединным значением) h_{50} интегральной кривой распределения по толщине. Приведены также площади поверхности по БЭТ, значения d_{50} для распределения по размерам, а также рассчитанные значения степени шероховатости R и форм-фактора f пигмента. Для расчета этой величины использовались, как обычно, коэффициент растекания или рассчитанные по нему средние толщины.

Продольный размер d определяли с помощью лазерного гранулометра (Cilas 1064, фирма Cilas, Франция), в качестве меры среднего продольного размера, как обычно, выбрано значение d_{50} интегрального распределения в мкм.

Для сравнительной оценки пигментов согласно изобретению с традиционными пигментами, пигмент в нескольких концентрациях в традиционном нитроцеллюлозном лаке (Erco-Bronzemischlack 2615e, продаваемый фирмой Rohm und Haas, Германия, Werk Strullendorf, Reinhard-Reichnow-Str. 4, D-96129 Штруллендорф) наносили слоем с ракеля на черно-белую контрастную бумагу (глубина ракеля 36 мкм) и сушили в течение 24 ч при комнатной температуре.

Таблица 1

Физическая характеристика									
Образец	Cilas: d_{50} [мкм]	Коэффициент растекания [см ² /г]	Средняя толщина h растекание [нм]	Статистика РЭМ		БЭТ [м ² /г]	Содержание активного Al	Степень шероховатости (растекание)	Форм-фактор (растекание)
				h_{50} [нм]	$(h_{90}-h_{10})/h_{50}$				
Пример 1	19	50100	80	78	84%	6,6	92,2%	0,69	238
Пример 2	19	84600	47	60	97%	7,6	91,1%	0,45	402
Пример 3	22	52900	76	79	104%	7,2	92, 8%	0,68	291
Сравн. пример 4	12,5	-	-	49	41%	-	-	-	255

Сравн. пример 5	17	30000	133	163	180%	-	-	-	128
Сравн. пример 6	22	24800	161	259	221%	-	-	-	137
Сравн. пример 7	17,5	31700	126	148	210%	4,5	96,2%	0,71	139
Сравн. пример 8	14,5	20700	193	-	-	5,6	94,8%	1,35	72
Пример 1: пример согласно изобретению									
Пример 2: пример согласно изобретению									
Пример 3: пример согласно изобретению									
Сравн. пример 4: Metalure L55350 (Eckart) PVD-пигмент									
Сравн. пример 5: МН 8801 (Asahi)									
Сравн. пример 6: МН 9901 (Asahi)									
Сравн. пример 7: VP 53534 (Eckart), пигмент серебряный доллар									
Сравн. пример 8: MEX 2192 (фирма Eckart), пигмент серебряный доллар									

Эти покрытия характеризовали, во-первых, оптически, путем измерения блеска соответственно при 20° и 60° согласно DIN 67530 (прибор: micro-TRI-gloss от Вук-Gardner, D-82538 Geretsried, Германия). Калибровку проводили посредством калибрования в темноте, а также с черной зеркальной пластиной с показаниями 92 для 20° и 95 для 60°. Во-вторых, было проведено цветометрическое определение значений яркости L* при постоянном угле облучения 45° при различных углах наблюдения (по отношению к углу скольжения) (прибор: Multiflash M 45, фирма Optronics).

Из значения яркости при 15°, 45° и 110° по формуле, изначально заданной фирмой DuPont, может быть определен показатель флоп-эффекта, т.е. флоп-индекс (Flopindex), который для традиционных металлических покрытий хорошо передает изменение яркости в зависимости от угла (A.B.J. Rodriguez, JOCCA, (1992(4)) стр.150-153):

$$\text{Flopindex} = 2,69 \times \frac{(L_{15^\circ}^* - L_{110^\circ}^*)^{1,11}}{(L_{45^\circ}^*)^{0,86}}$$

Для оценки кроющей способности покрытий было использовано отношение яркости L* при угле наблюдения 110° на черном к белому основанию. Это отношение составляло >0,98, так что покрытие характеризуется как кроющее. Измерение при таком плоском угле наблюдения особенно чувствительно, так как при недостаточном покрытии основа будет метрологически оценена практически «между» ориентированными преимущественно плоскопараллельно металлическими пигментами. Согласование с визуальным впечатлением наблюдателя является очень хорошим. Однако в литературе является обычным оценивать разницу яркостей при диффузном измерении (например, в EP 0451785), что, однако, ведет к заметно меньшей чувствительности и, кроме того, не согласуется с визуальным впечатлением.

Кроющая способность покрытий решающим образом зависит от концентрации алюминиевых пигментов. В качестве меры этой концентрации была рассчитана поверхностная концентрация алюминиевых пигментов C_{Al} в мг/см². Эта величина рассчитана из толщины влажного лака, которая дается ракелем, по следующей формуле:

$$c_{Al} = 0,1 \times \frac{m_{Al}}{m_{Nasslack,Al}} \times \rho_{Nasslack,Al} \times RH [мг / см^2]$$

где:

m_{Al}: навеска алюминиевых пигментов;

m_{Nasslack,Al}: навеска жидкого лака и алюминиевых пигментов, включая растворитель алюминиевых пигментов из пасты (обычно 10,0 г);

ρ_{Nasslack,Al}: плотность жидкого лака, смешанного с алюминиевым пигментом;

RH: высота ракеля в мкм.

На фигуре 2 показан оптический критерий кроющей способности в зависимости от расчетной поверхностной концентрации алюминиевого пигмента для выбранных примеров.

Из фигуры 2 ясно следует, что алюминиевые пигменты согласно изобретению имеют существенно более высокую кроющую способность по сравнению с традиционными алюминиевыми пигментами. Из этих данных путем интерполяции была определена та поверхностная концентрация, при которой отношение $L^*_{110^\circ, \text{черный}} / L^*_{110^\circ, \text{белый}}$ составляло 0,98.

Примеры согласно изобретению с 1 по 3 обнаруживают исключительную кроющую способность при поверхностной концентрации менее 0,15 мг/см². Лучшую кроющую способность имеют только PVD-пигменты, полученные путем дорогостоящего PVD-способа (сравнительный пример 4).

На фиг.3 показаны измеренные степени блеска покрытий при геометрии с углом падения/отражения 60° и 20° в зависимости от поверхностной концентрации алюминиевого пигмента. Блеск снижается с увеличением поверхностной концентрации почти линейно. Это объясняется все большим ухудшением ориентации металлических пигментов при увеличении уровня пигментации. Ухудшение ориентации вызывается все большими нарушениями в укладывании пигментов друг на друга внутри слоя лака. Этот эффект здесь особенно выражен, так как покрытие из-за малого содержания твердой фазы в лаке (доля нелетучих веществ примерно 6%) имеет высокое отношение Al/связующее.

Таким образом, из фиг.3 видно, что за исключением PVD-пигмента Metalure® (сравн. пример 4), алюминиевые пигменты согласно изобретению (примеры с 1 по 3) при всех поверхностных концентрациях имеют заметно лучшие степени блеска, чем обычные алюминиевые пигменты (сравн. примеры 7 и 8).

На фиг.4 показаны значения флоп-индекса согласно DuPont в зависимости от поверхностной концентрации алюминиевого пигмента. При высоком уровне пигментации значения флоп-индекса для пигментов согласно изобретению и традиционных пигментов сравнимы. Однако ниже примерно 0,15 мг/см², когда кроющая способность традиционных пигментов уже очень плохая, становится заметным отличие. Алюминиевые пигменты согласно изобретению, благодаря их намного большей укрывистости, могут особенно предпочтительно применяться при низких уровнях пигментации, при которых традиционные пигменты уже не являются кроющими. Таким образом, созданы покрытия с очень высоким блеском, хорошим флоп-эффектом и сильным металлическим внешним видом, то есть с очень хорошим «эффектом хромирования».

На фиг.5 в качестве обычной цветометрической величины для яркости приведены значения L^* при 15° в зависимости от поверхностной концентрации алюминиевого пигмента. Сначала, при высоком уровне пигментации эти значения для традиционных пигментов выше, однако с усилением снижения укрывистости они заметно снижаются.

Однако этот результат цветометрии противоречит зрительному впечатлению: наблюдатель присваивает покрытиям с пигментами согласно изобретению заметно более высокую яркость, чем всем традиционным пигментам.

Предположительно, это несоответствие можно объяснить следующим образом:

Пигменты согласно изобретению благодаря их малой толщине демонстрируют, подобно PVD-пигментам, исключительно хорошую ориентацию и, тем самым, очень сильное зеркальное отражение, то есть высокий блеск, так что даже при угле наблюдения 15° вблизи угла скольжения доля рассеянного света уже мала. Поэтому при цветометрической оценке яркость кажется меньшей. Однако это противоречит визуальному впечатлению: покрытия традиционными пигментами (сравн. примеры 7 и 8) показывают, наоборот, заметно «более белый», «более молочноватый» свет. Напротив, пигменты согласно изобретению выглядят, как и PVD-пигменты (сравн. пример 4), заметно более металлическими по своему характеру. Соответственно этому и флоп-эффект пигментов согласно изобретению надо поставить значительно выше, чем это кажется из значения флоп-индекса, определенного согласно DuPont. Это также соответствует визуальному впечатлению от покрытия.

Подобное введение в заблуждение цветометрическими данными могло, возможно,

лежать также и в основе утверждаемой согласно указаниям документа EP 0451785 связи между потерей яркости при увеличении значений коэффициента растекания по воде и, тем самым, при увеличении кроющей способности. На фиг.1 этого патента максимум яркости L приписывается коэффициенту растекания 3,2 м²/г и указывается на заметное падение, в частности, при коэффициенте растекания выше 5 м²/г. Однако яркость относилась не к углу измерения, а скорее была измерена при рассеянии. При этом было упущено из виду, что тонкие пигменты благодаря их более высокому зеркальному отражению падающего света должны неизбежно обладать менее значительной долей диффузно-рассеянного света.

В таблице 2 приведены определенные из фиг.2 критические покрывные поверхностные концентрации, а также интерполированные цветометрические данные для этой концентрации.

Оптические данные при покрывной поверхностной концентрации Al-пигмента C _{Al,98%}						
Образец	Покрывная поверхностная концентрация Al-пигмента C _{Al,98%} [мг/см ²]	Блеск 20° при C _{Al,98%}	Блеск 60° при C _{Al,98%}	Флоп-индекс по DuPont при C _{Al,98%}	Яркость L* _{15°} при C _{Al,98%}	Общее визуальное впечатление
Пример 1 согласно изобретению	0,134	49	124	25,8	137	очень металлический, "хромовый эффект"
Пример 2 согласно изобретению	примерно 0,12	52	123	24,2	136	очень металлический, "хромовый эффект"
Пример 3 согласно изобретению	0,135	59	137	26,4	134	очень металлический, "хромовый эффект"
Сравн. пример 7	0,29	36	87	28,2	153	металлический
Сравн. пример 8	0,27	25	72	27,1	150	металлический, относительно "белый"
Сравн. пример 4	примерно 0,05	79	144	25,4	134	очень металлический, "хромовый эффект"

Более сильный блеск пигментов согласно изобретению наблюдался при нанесении жидкого лака. В таблице 3 представлены цветометрические данные при жидком лакировании для выбранных примеров. Всегда пигменты, полученные по примеру 1 согласно изобретению, имеют более сильный блеск, чем традиционные пигменты, полученные традиционным мокрым размолом. Однако блеск не так силен, как у PVD-пигментов (см. сравн. пример 4).

Нанесения в таблице 3 были выполнены путем напыления «на покрытие», то есть покрывная пигментация определялась по серии концентраций. Приведены соответствующие использованные уровни пигментации (в расчете на рецептуру лака) и измеренные толщины слоев в покрытиях. Толщину слоя измеряли прибором Qua Nix 1500 (фирма Lau GmbH, D-58675 Nemer, Германия). Здесь также была заметна более высокая укрывистость и связанная с этим также меньшая толщина слоя у пигментов согласно изобретению по сравнению с традиционными пигментами. Однако и здесь PVD-пигмент имел лучшую кроющую способность и более выраженные металлические свойства.

Нанесение жидкого лака без прозрачного лака при различной толщине слоя и уровне пигментации способом напыления на покрытие. Лакокрасочная система: Лак с хромовым эффектом 2К с низким содержанием твердого вещества ("Metalure" Brochure, фирма Eckart).					
Образец	Блеск		Флоп-индекс по DuPont	Уровень пигментации (в расчете на композицию)	Толщина слоя
	60°	20°			
Пример 1 согласно изобретению	84	29	24,0	1,8%	4-6 мкм
Metalure L 55700 (Сравн. пример 4)	128	57	24,6	1,5%	2-3 мкм
VP 53534 (Сравн. пример 7)	74,4	25	24,5	4%	6-8 мкм

Примеры пассивирования алюминиевых пигментов по изобретению:

Пример 9: (алюминий, покрытый SiO₂)

55,1 г пасты с алюминиевыми пигментами по примеру 1 (соответствует 38,5 г Al) диспергировали в 375 мл изопропанола и доводили до температуры кипения. Добавляли 13,35 г тетраэтоксисилана. Затем в течение 3 ч к этому добавляли раствор 5,4 г 25%-го NH₃

в 9,3 г воды. Еще через 3 ч охлаждали до комнатной температуры, и суспензию фильтровали через воронку Бюхнера. Затем продукт сушили в течение ночи в вакуумном сушильном шкафу при 100°C.

Пример 10: (хромированный алюминий)

5 18 г раствора хромовой кислоты получали с помощью того, что 4,5 г CrO₃ растворяли в 13,5 г воды (умягченной).

10 В 1-литровом реакторе нагревали 220 г воды (умягченной) до 90°C. При интенсивном перемешивании (смеситель: Stollenscheibe) добавляли сначала 21 г бутилгликоля, а затем 125 г описанного в примере 1 алюминиевого пигмента в виде пасты в уайт-спирите с содержанием твердой фазы 70%. Через несколько минут добавляли раствор хромовой кислоты при температуре реакции 80°C. Смесь оставляли реагировать еще на 50 мин при интенсивном перемешивании. Затем оставляли остывать на 30 мин, и реакционную смесь декантировали несколько раз в химическом стакане, используя по 250 мл 5%-го раствора VE-H₂O/бутилгликоль до тех пор, пока больше не возникало желтого окрашивания

15 отстоявшегося раствора. Затем продукт отфильтровывали на нутч-фильтре и промывали большим количеством воды (примерно 3 л).

Испытание на газообразование:

20 8,6 г Al в виде пасты вводили в 315 г бесцветного составного лака на водной основе (ZW42-1100, фирма BASF, Вюрцбург, Германия) и с помощью диметанолэтаноламина доводили pH до 8,2. 300 г этого лака вливали в газопромывную склянку, которую закрывали двухкамерным счетчиком газовых пузырьков. Количество газа может быть определено через вытесненное количество воды в нижней камере счетчика газовых пузырьков. Газопромывную склянку термостатировали в водяной бане при 40°C, и испытание проводили в течение 30 дней. Испытание считалось пройденным, если через 7

25 дней выделялось не более 4, а через 30 дней - не более 20 мл водорода.

Результаты испытания на газообразование для покрывных тонких алюминиевых пигментов			Таблица 4
Образец	Выделение газа через 7 дней	Выделение газа через 30 дней	
Пример 9	2 мл	8 мл	
Пример 10	1 мл	5 мл	
Сравн. пример 11 (непокрытый пигмент по примеру 1)	<3 час !!	-	

Из таблицы 4 следует, что алюминиевые пигменты согласно изобретению могут быть отлично стабилизированы по отношению к коррозии.

35 Способ согласно изобретению позволяет получить алюминиевые пигменты, которые по своим физическим свойствам очень близки к PVD-пигментам, однако могут быть получены существенно более простым путем. В отличие от традиционных алюминиевых пигментов, алюминиевые пигменты согласно изобретению демонстрируют, особенно в отношении кроющей способности и блеска, заметно улучшенные свойства. Наконец, алюминиевые пигменты согласно изобретению не имеют отрицательной склонности к агломерации, как у

40 PVD-пигментов. Поэтому алюминиевые пигменты согласно изобретению могут быть добавлены в препараты, например лакокрасочные системы, печатные краски или косметику, в значительно более высоких концентрациях. Это существенно облегчает обращение с ними.

45 Таким образом, алюминиевые пигменты согласно изобретению объединяют благоприятные свойства обычных алюминиевых пигментов, в частности простое изготовление и удобность в обращении, и свойства PVD-пигментов, в частности, высокую кроющую способность, высокую степень блеска и сильный металлический внешний вид.

Формула изобретения

50 1. Алюминиевые пигменты, которые по меньшей мере частично покрыты смазкой, отличающиеся тем, что они имеют:

- а) коэффициент растекания по воде между 40000 и 130000 см²/г;
- б) рассчитанную из коэффициента растекания по воде, а также из значения h₅₀

интегрального распределения путем обработки данных по толщине растровой электронной микроскопии среднюю толщину h от менее 100 до 30 нм;

с) определенную путем обработки данных по толщине растровой электронной микроскопии относительную ширину Δh распределения по толщине, которую рассчитывают с помощью соответствующей интегральной кривой относительных частот по формуле

$$\Delta h = 100 \times \frac{h_{90} - h_{10}}{h_{50}},$$

от 70 до 140%;

d) форм-фактор d_{50}/h более 200;

e) степень шероховатости, которую рассчитывают из измеренной по методу БЭТ удельной площади поверхности и коэффициента растекания согласно следующей формуле:

БЭТ-значение/2 \times коэффициент растекания,

от 0,30 до 0,9.

2. Алюминиевые пигменты по п.1, отличающиеся тем, что они имеют определенную путем обработки данных по толщине растровой электронной микроскопии относительную ширину Δh распределения по толщине, которую рассчитывают с помощью соответствующей интегральной кривой относительных частот по формуле

$$\Delta h = 100 \times \frac{h_{90} - h_{10}}{h_{50}},$$

от 75 до 120%.

3. Алюминиевые пигменты по п.1 или 2, отличающиеся тем, что они имеют форм-фактор d_{50}/h более 220.

4. Алюминиевые пигменты по п.1, отличающиеся тем, что они имеют степень шероховатости, которую рассчитывают из измеренной по методу БЭТ удельной площади поверхности и коэффициента растекания согласно следующей формуле: БЭТ-значение/2 \times коэффициент растекания, от 0,35 до 0,9.

5. Алюминиевые пигменты по п.1, отличающиеся тем, что в качестве смазки они по меньшей мере частично покрыты жирными кислотами.

6. Алюминиевые пигменты по п.1, отличающиеся тем, что в качестве смазки они по меньшей мере частично покрыты стеариновой кислотой.

7. Алюминиевые пигменты по п.1, отличающиеся тем, что в качестве смазки они по меньшей мере частично покрыты олеиновой кислотой.

8. Алюминиевые пигменты по п.1, отличающиеся тем, что в качестве смазки они по меньшей мере частично покрыты смесью из стеариновой кислоты и олеиновой кислоты.

9. Алюминиевые пигменты по п.1, отличающиеся тем, что в качестве смазки они по меньшей мере частично покрыты фосфоновыми кислотами, сложными эфирами фосфорных кислот или их смесью.

10. Алюминиевые пигменты по п.1, отличающиеся тем, что они покрыты пассивирующим слоем ингибитора или пассивирующим коррозионно-защитным слоем.

11. Алюминиевые пигменты по п.10, отличающиеся тем, что пассивирующий слой ингибитора содержит ингибирующие коррозию органические фосфоновые кислоты и/или сложные эфиры фосфорных кислот, органические функционализированные силаны, алифатические или циклические амины, алифатические или ароматические нитросоединения, кислород-, серу- и/или азотсодержащие гетероциклы, серу- и/или азотсодержащие соединения высших кетонов, альдегидов и спиртов, тиолы, β -эфиркетоны, β -дикетоны или их смеси.

12. Алюминиевые пигменты по п.10, отличающиеся тем, что пассивирующий коррозионно-защитный слой содержит оксид кремния, оксид циркония, оксид алюминия, оксид хрома, полимеризованные синтетические смолы, оксиды ванадия, оксиды и/или пероксиды молибдена, фосфаты, фосфиты, бораты или их смеси.

13. Алюминиевые пигменты по п.10, отличающиеся тем, что пассивирующий

коррозионно-защитный слой содержит диоксид кремния, причем поверхность диоксида кремния предпочтительно покрыта силанами.

14. Алюминиевые пигменты по п.1, отличающиеся тем, что они окислены влажно-химическим способом водой и имеют окрашенный вид.

5 15. Алюминиевые пигменты по п.1, отличающиеся тем, что они предлагаются в виде порошка, предпочтительно непылящего порошка, или в уплотненном виде, предпочтительно в виде пасты, гранулята или гранул.

16. Способ получения алюминиевых пигментов по любому из пп.1-15, который включает в себя размол алюминиевых частиц с использованием размалывающей установки в
10 присутствии растворителя, смазочных веществ и мелющих тел в течение периода времени от 15 до 72 ч с получением алюминиевых пигментов, при этом мелющие тела имеют индивидуальную массу от 2 до 13 мг, массовое отношение растворителя к алюминиевым частицам составляет от 2,8 до 10, массовое отношение мелющих тел к алюминиевым частицам составляет от 20 до 70, и алюминиевые частицы имеют средний диаметр менее
15 20 мкм.

17. Способ по п.16, отличающийся тем, что мелющие тела имеют индивидуальную массу от 5,0 до 12 мг.

18. Способ по п.16 или 17, отличающийся тем, что после размола алюминиевые пигменты сортируют по размеру.

20 19. Способ по п.16, отличающийся тем, что полученные после размола или последующей сортировки алюминиевые пигменты переводят в уплотненную форму, предпочтительно в пасту, гранулят или гранулы.

20. Способ по п.16, отличающийся тем, что полученные после размола или последующей сортировки алюминиевые пигменты переводят в алюминиевый порошок,
25 предпочтительно непылящий алюминиевый порошок.

21. Способ по п.16, отличающийся тем, что в качестве растворителя используют органический растворитель, предпочтительно уайт-спирит, сольвент-нафту, изопропанол, спирты, кетоны или их смеси.

22. Способ по п.16, отличающийся тем, что в качестве растворителя используют воду,
30 а в качестве смазочных веществ - органические фосфоновые кислоты, и/или их сложные эфиры, и/или фосфорные кислоты, и/или их сложные эфиры.

23. Применение алюминиевых пигментов по любому из пп.1-15 в покрытиях, лаках, печатных красках, порошковых лакокрасочных покрытиях, пластмассах, защитной печати, керамике и косметических препаратах, предпочтительно в лаке для ногтей.

35 24. Применение покрытых алюминиевых пигментов по любому из пп.10-12 в лаках на водной основе и покрывных средствах для наружного применения.

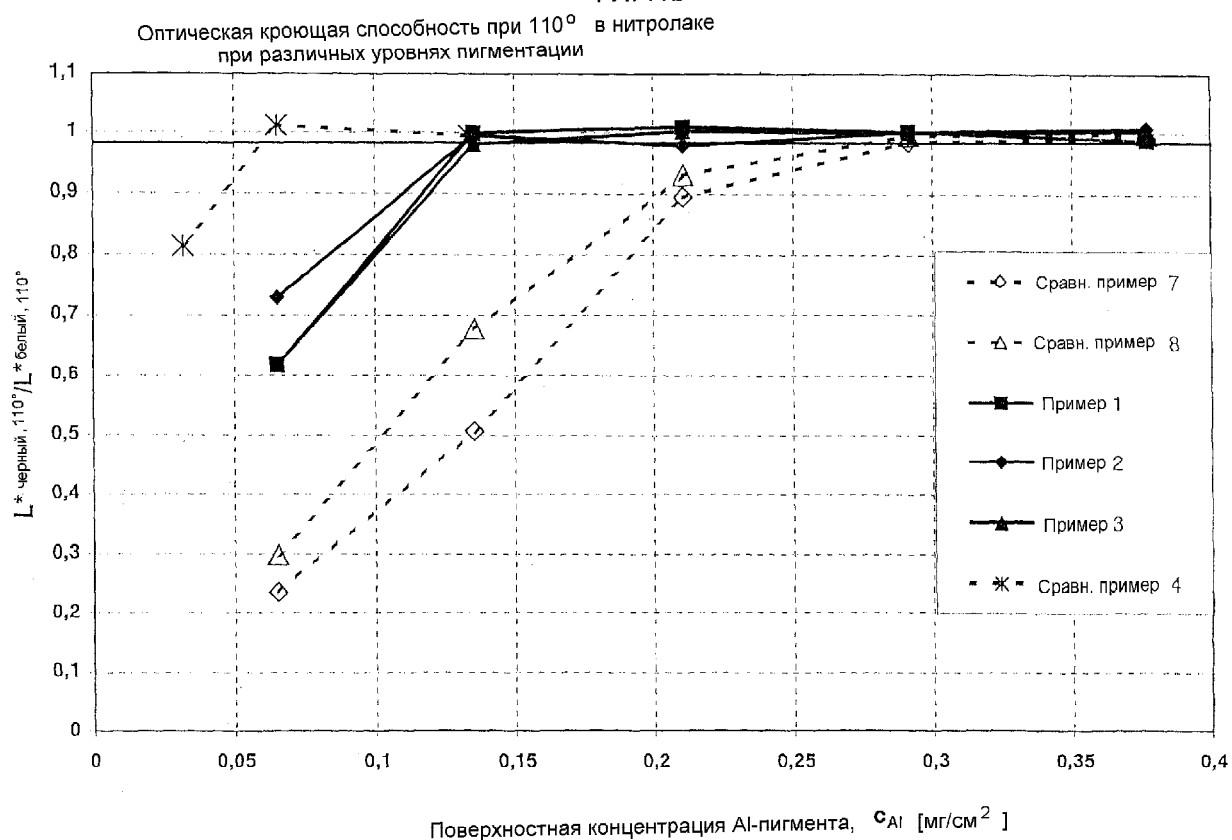
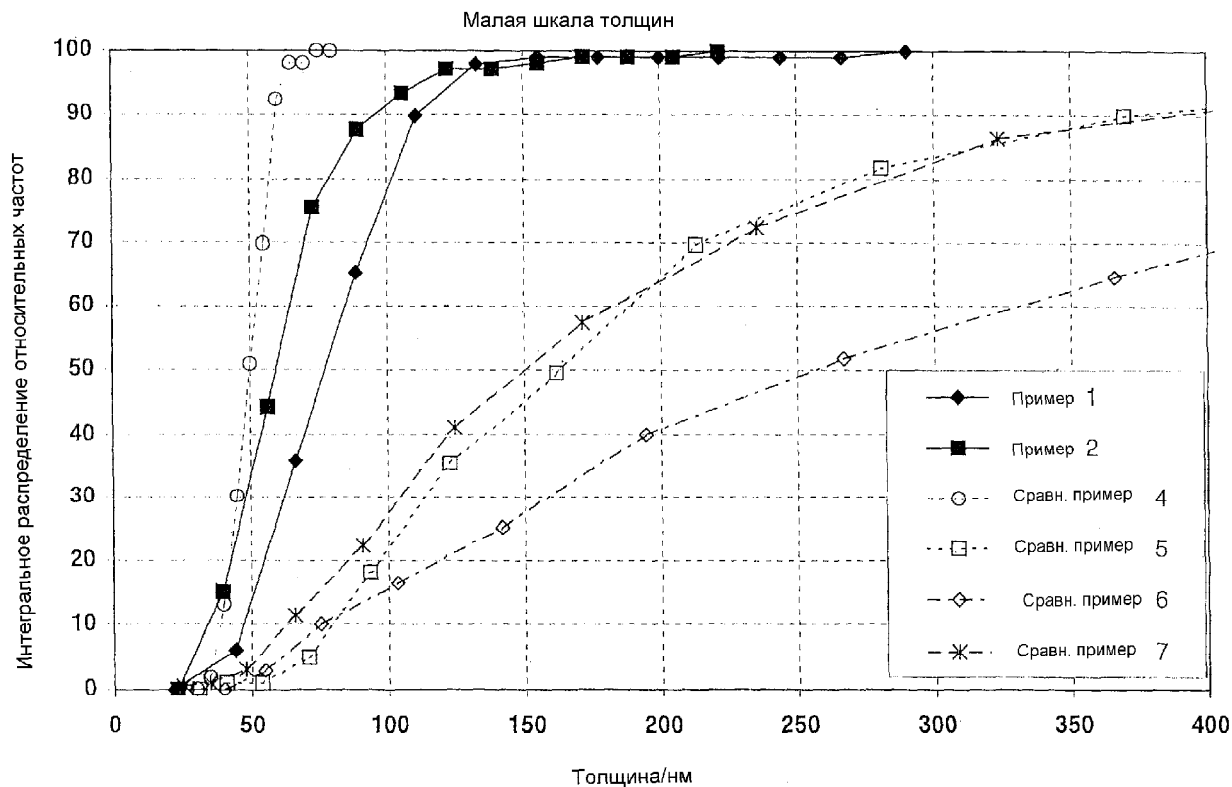
25. Лак для ногтей, отличающийся тем, что он содержит алюминиевые пигменты по любому из пп.1-15.

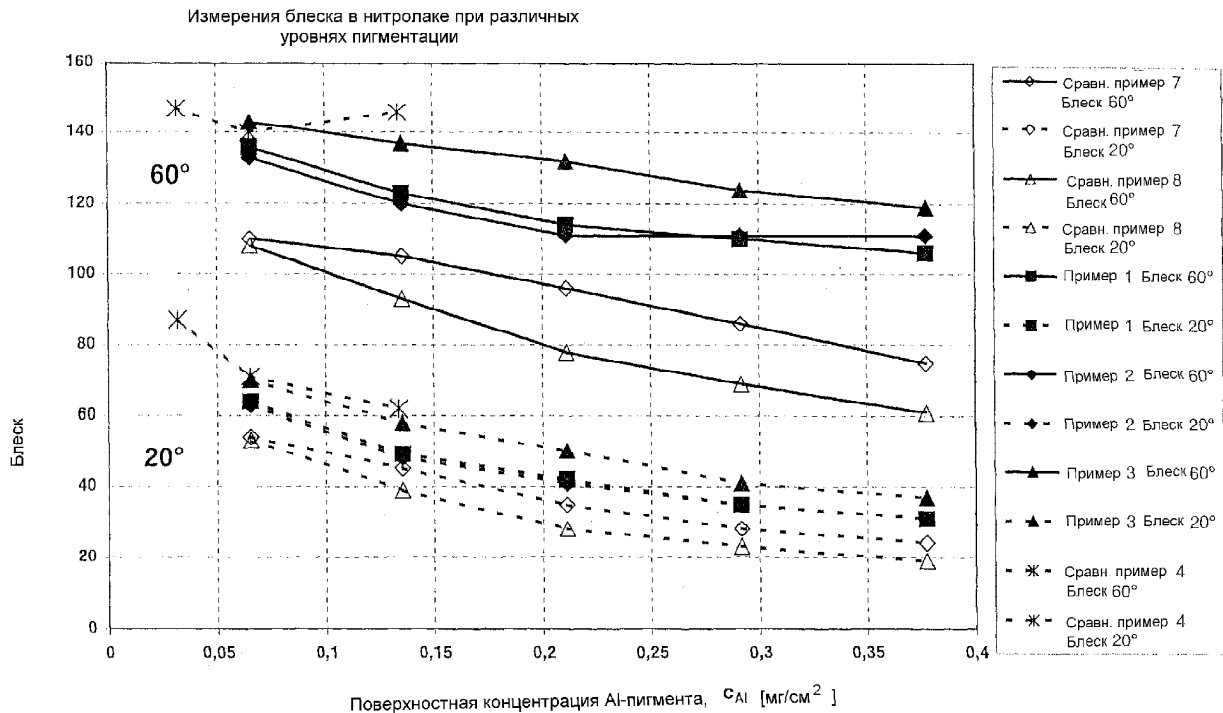
40 26. Лак на водной основе, отличающийся тем, что он содержит алюминиевые пигменты по любому из пп.9-14.

45

50

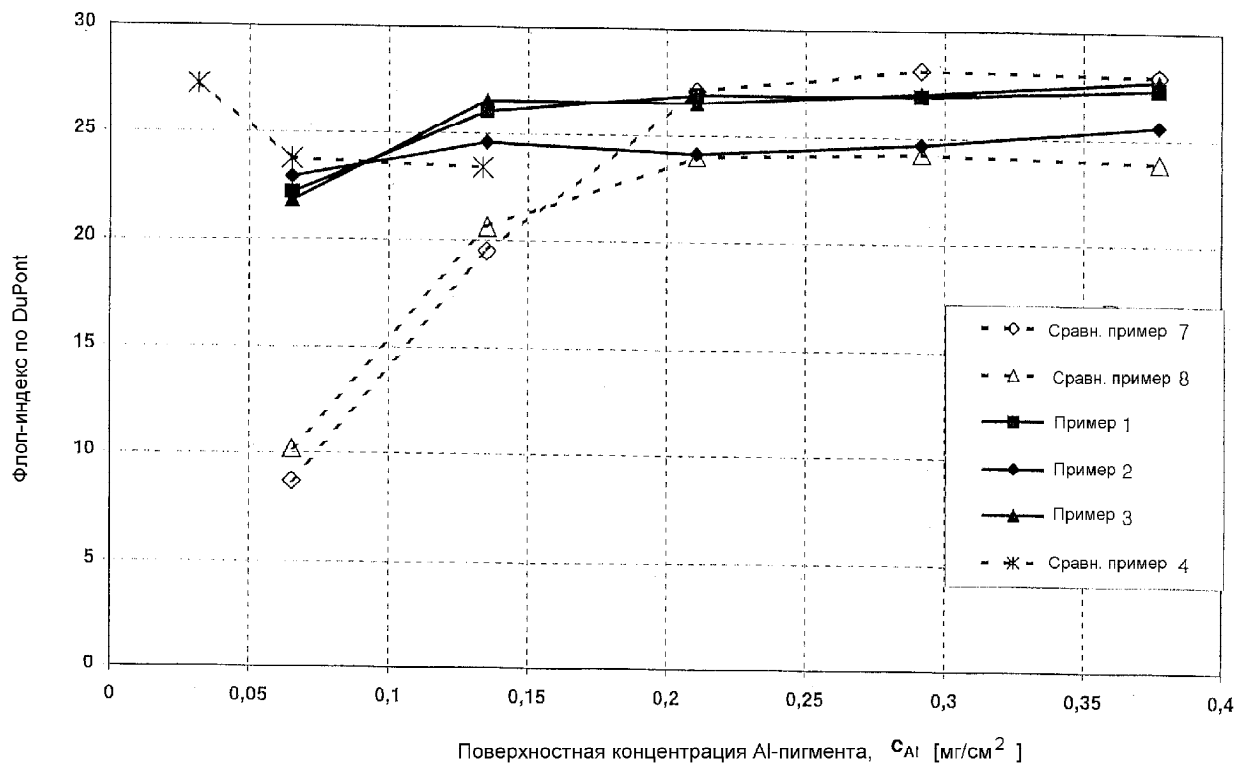
Интегральные кривые распределения по толщине, определенные с помощью растровой электронной микроскопии



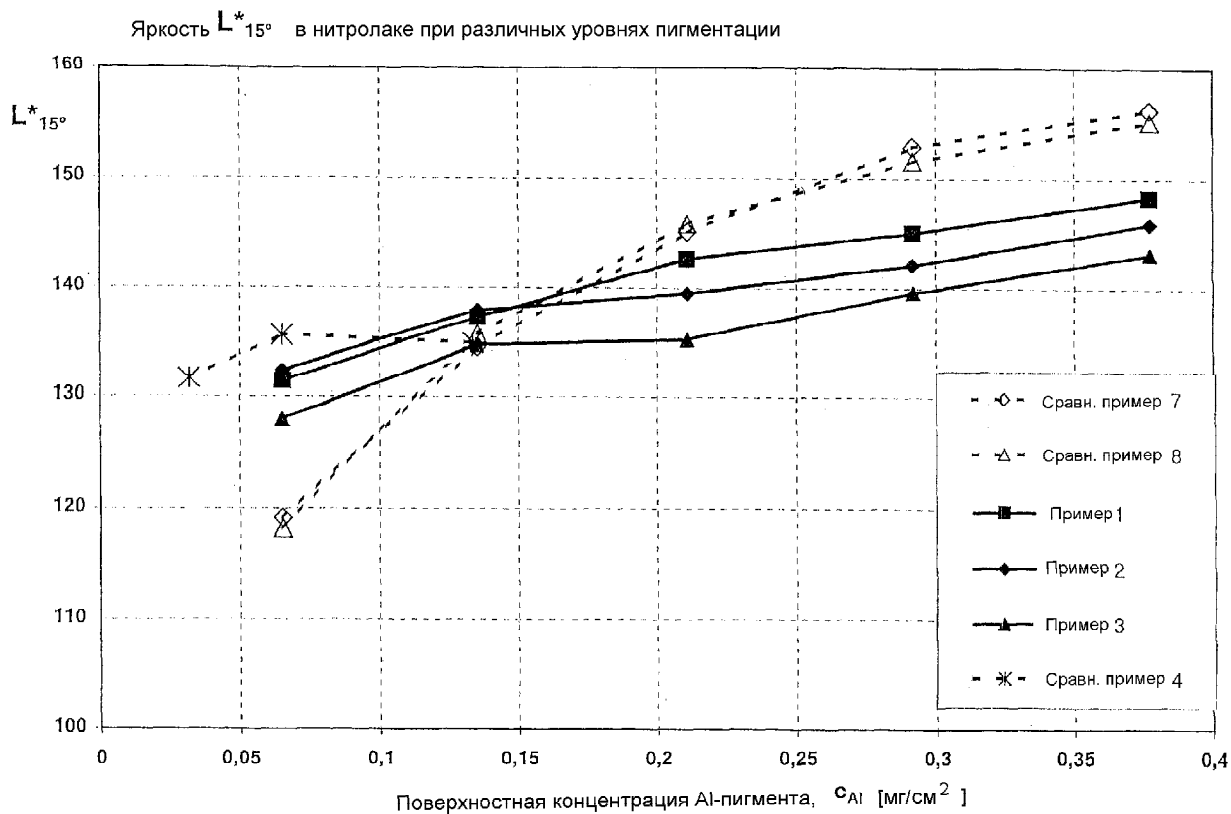


ФИГ.3

Флоп-индекс согласно DuPont в нитролаке при различных уровнях пигментации



ФИГ.4



ФИГ.5