

OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 335 007**

⑮ Int. Cl.:

**C09C 1/64** (2006.01)

⑫

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **04725370 .3**

⑯ Fecha de presentación : **02.04.2004**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1613702**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **11.01.2006**

⑭ Título: **Pigmentos de aluminio cubrientes delgados, método para la producción de los mismos y uso de los pigmentos de aluminio.**

⑩ Prioridad: **04.04.2003 DE 103 15 775**

⑬ Titular/es: **Eckart GmbH**  
**Kaiserstrasse 30**  
**90763 Fürth, DE**

⑮ Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**18.03.2010**

⑭ Inventor/es: **Schlegl, Thomas;**  
**Trummer, Stefan;**  
**Henglein, Frank;**  
**Schneider, Ralph y**  
**Schuster, Thomas**

⑮ Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**18.03.2010**

⑭ Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro María**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Pigmentos de aluminio cubrientes delgados, método para la producción de los mismos y uso de los pigmentos de aluminio.

5 La invención se refiere a pigmentos de aluminio, que están cubiertos al menos parcialmente con lubricantes así como a un método para la producción de los mismos. La invención se refiere además a usos de los pigmentos de aluminio.

10 Los pigmentos de aluminio son pigmentos de efecto y se caracterizan por su aspecto metálico único y su gran capacidad de cubrición. Debido a la estructura con forma de plaquitas de estos pigmentos de efecto se orientan en el medio de uso en paralelo con respecto al sustrato y provocan un efecto metálico por una combinación de muchos espejitos pequeños. Este efecto metálico está particularmente muy marcado en barnices húmedos. Se trata, en el caso de barnizados de tono lleno, de un efecto de luminosidad que depende del ángulo de observación y/o incidencia, que 15 también se denomina "cambio". Un buen cambio se ve influido por muchas propiedades de los pigmentos: de este modo, su orientación, su tamaño y su distribución de tamaño, su textura de superficie (rugosidad) y la textura de cantos desempeñan un papel importante.

20 La fuerza motriz para una orientación paralela al plano de los pigmentos, que también se denominan copos, es -además de las incompatibilidades de química de interfaz de los pigmentos de aluminio con respecto al sistema de vehículo- sobre todo, el factor de forma de los pigmentos. Por el factor de forma se entiende la relación de la extensión longitudinal  $d$  con respecto al grosor  $h$  de los pigmentos. La extensión longitudinal se determina sobre todo mediante métodos de difracción con láser. Para esto se recurre por norma al valor  $d_{50}$  de la curva continua de suma.

25 Ya que la extensión longitudinal de los pigmentos de aluminio depende en gran medida del respectivo propósito de uso, se puede conseguir un factor de forma elevado y, por lo tanto, la mejor orientación posible sobre todo por el grosor de los pigmentos. Los pigmentos delgados se orientan mejor y, por tanto, también tienen un mayor cambio.

30 Una propiedad importante adicional de recubrimientos metálicos o colores de impresión es el gran brillo. El brillo es, entre otras cosas, también una magnitud condicionada fisiológicamente y psicológicamente, sin embargo, se puede detectar de acuerdo con la DIN 67 530 la "capacidad de brillo" de una superficie plana por valores de reflectómetro. La reflexión se mide en el ángulo de brillo con referencia a un patrón (por norma, una placa de vidrio reflectante negra). De acuerdo con esta norma se miden muestras de alto brillo (valor de reflectómetro > de 70) con un ángulo de incidencia o reflexión de 20° y superficies de brillo medio a 60°. Es una condición para un buen brillo de recubrimientos 35 metálicos también una orientación paralela al plano lo mejor posible de los pigmentos con forma de aluminio en el medio de uso.

40 Los pigmentos de aluminio más brillantes con el mayor brillo y cambio actualmente se tienen que asignar a dos clases: por un lado, los denominados "pigmentos de dólar de plata", que se producen por molienda en húmedo de polvo de aluminio y, por otro lado, los denominados "pigmentos de PVD". Los pigmentos del dólar de plata se caracterizan, en comparación con pigmentos metálicos de la molienda de trituración, por una forma relativamente redonda y una superficie relativamente lisa.

45 Los pigmentos de aluminio producidos por molienda en húmedo con un grado de reflexión alto y una gran cubrición se describen, a modo de ejemplo, en el documento EP 0 451 785 B2. Los pigmentos se caracterizan por grados de cubrición con agua (valor de dispersión) de 2,5 - 5,0 m<sup>2</sup>/g, un valor de rugosidad de 2,0 e inferior y un factor de forma  $d_{50}/h$  de 90 y superior. A partir de los ejemplos del documento EP 0 451 785 B2 se conocen factores de forma de como máximo 140.

50 En el documento EP 0 451 785 B2 también se indica que la capacidad de cubrición de pigmentos de aluminio no depende solamente de su extensión longitudinal, sino particularmente también de su grosor. Los pigmentos más delgados presentan a este respecto una mayor capacidad de cubrición.

55 Los pigmentos de aluminio para barnizados de automóviles presentan típicamente valores  $d_{50}$  de 15-20 µm. Un pigmento de aluminio producido de acuerdo con las enseñanzas del documento EP 0 451 785 B2 con un grado de cubrición con agua de 5,0 m<sup>2</sup>/g y un factor de forma de 90 tendría un grosor medio  $h$  de 80 nm y, por lo tanto, un valor  $d_{50}$  de 7,2 µm. Un pigmento de este tipo sería demasiado pequeño, a modo de ejemplo, para barnizados de automóviles.

60 Los pigmentos de aluminio con valores  $d_{50}$  habituales para este segmento del mercado de 15-20 µm y un factor de forma de 90 tendrían un grosor medio  $h$  en el intervalo de 167-222 nm.

Los documentos EP-A-0305158, EP-A-1424371 y EP-A-1080810 describen métodos para la producción de pigmentos de aluminio por molienda de partículas de aluminio con uso de un molino de bolas.

65 En el documento US 4.318.747 se describen pigmentos de aluminio finos con un grosor promedio de menos de 5 µm con carácter de leafing, que poseen un valor de dispersión de al menos 50.000 cm<sup>2</sup>/g así como una superficie específica, medida de acuerdo con el método BET, de 24 m<sup>2</sup>/g a 93 m<sup>2</sup>/g. A partir de esas indicaciones se pueden calcular valores de rugosidad en el intervalo de 2,4 a 9,3.

# ES 2 335 007 T3

Debido a la elevada rugosidad de la superficie de estos pigmentos se produce una fuerte dispersión de luz irradiada y, por tanto, a un brillo disminuido, en comparación con la superficie lisa de un pigmento de PVD.

Los pigmentos de aluminio conocidos a partir del documento US 4.318.747 además, al igual que los pigmentos de aluminio conocidos a partir del documento EP 0 451 785 B2, debido a su finura, a modo de ejemplo, no son adecuados para el uso en barnizados de automóviles.

Los ejemplos indicados en el documento US 4.318.747 se muelen de forma continua durante largos períodos de molienda con bolas de acero de 5 mm de diámetro. El uso de tales bolas es típico de procesos de trituración.

10 En el documento US 3.776.473 se describen pigmentos de aluminio con alta reflectividad y superficie lisa así como forma redonda. Los pigmentos indicados en los ejemplos de realización en esta patente presentan grados de cubrición con agua de solamente como máximo 15.600 cm<sup>2</sup>/g.

15 En pigmentos de PVD se producen pigmentos de Al extremadamente delgados (grosores: de 20 a 50 nm). La distribución de grosor de estos pigmentos es extremadamente baja. En este método se aplica aluminio por vaporización con vacío ultraalto sobre una lámina de soporte provista de una película de desprendimiento ("release-coat"). Esta película de desprendimiento generalmente son polímeros. A continuación, el aluminio aplicado por vaporización -en la medida de lo posible- se separa en un disolvente de la lámina de soporte y la lámina metálica se tritura mecánicamente 20 o por ultrasonidos. La producción de pigmentos de PVD se describe, a modo de ejemplo, en J. Seubert y A. Fetz, "PVD Aluminium Pigments: Superior Brilliance for Coatings and Graphics Arts", Coatings Journal, Vol. 84, A6 225-264, julio 2001, páginas 240-245.

25 Estos pigmentos de PVD presentan una capacidad de cubrición excelente debido a su delgadez extrema. Los pigmentos delgados son tan flexibles que se "arriinan" en toda regla a su fondo. Por tanto, se deben aplicar sobre un fondo liso para el despliegue de sus posibilidades ópticas.

30 Sin embargo, en estos pigmentos de PVD son desventajosos los costes de producción extremadamente altos del proceso de producción. Adicionalmente es desventajoso que el release-coat apenas se puede retirar completamente de las partículas de pigmentos. Sin embargo, esta película polimérica adherente puede conducir a desventajas. De este modo se pueden presentar en un color de impresión incompatibilidades con el disolvente del color de impresión. A modo de ejemplo, las películas poliméricas que son adecuadas para tolueno, pueden ser incompatibles en disolventes como alcoholes o agua. Esto se manifiesta en la configuración de aglomerados, que destruyen completamente el efecto decorativo deseado.

35 Particularmente, sin embargo, tales adhesiones poliméricas pueden perjudicar de forma desventajosa cuando se proporcionan a los pigmentos de aluminio después de su producción revestimientos protectores químicos, como se describen, a modo de ejemplo, en el documento DE 196 35 085 para hacer que sean resistentes a corrosión.

40 Lo mismo se aplica a una estabilización por protectores contra la corrosión, como se describen, a modo de ejemplo, en el documento DE 100 01 437. En este caso, los restos de release-coat adherente conducen a un recubrimiento de protección irregular e impiden la aplicación de una capa de protección que se pueda producir de forma reproducible. Particularmente, la utilización de sustratos recubiertos de este modo en barnices al agua, en los que los pigmentos 45 de aluminio inestabilizados provocan una formación de gases indeseada por desarrollo de hidrógeno, no se puede conseguir de forma reproducible con sustratos precubiertos de este modo.

50 Una desventaja agravante adicional es que los pigmentos de PVD presentan una tendencia a la aglomeración extremadamente fuerte. Por este motivo, los pigmentos de PVD se ofrecen solamente en dispersiones altamente diluidas con habitualmente una fracción de pigmento de aluminio al 10% en peso. Con respecto a un manejo más sencillo es deseable tener preparaciones con una mayor fracción de pigmentos de aluminio.

55 Es objetivo de la presente invención proporcionar pigmentos de aluminio muy delgados sin película polimérica adherente con una excelente capacidad de cubrición, elevado brillo y, en comparación con pigmentos de aluminio convencionales obtenidos de la molienda en húmedo convencional, aspecto metálico mejorado, el denominado "efecto cromo".

Un objetivo adicional de la invención es proporcionar pigmentos de aluminio muy delgados con una tendencia a aglomeración claramente disminuida con respecto a pigmentos de PVD.

60 Adicionalmente, tales pigmentos se deben poder producir en un método más económico, en comparación con el método de producción de PVD complejo.

El objetivo se resuelve por la proporción de pigmentos de aluminio, que están cubiertos al menos parcialmente con lubricante, donde los pigmentos de aluminio presentan

65 a) un valor de dispersión con agua entre 40.000 y 130.000 cm<sup>2</sup>/g,

# ES 2 335 007 T3

5 b) un grosor medio  $h$  inferior a de 100 a 30 nm calculado a partir del valor de dispersión con agua así como por recuento de gresores con microscopía electrónica de barrido del valor  $h_{50}$  de la distribución continua de suma,

10 c) una anchura relativa determinada por recuento de gresores con microscopía electrónica de barrido de la distribución de gresores  $\Delta h$ , que se calcula mediante la curva continua de suma correspondiente de las

$$15 \text{frecuencias relativas de acuerdo con la fórmula } \Delta h = 100 \times \frac{h_{30} - h_{10}}{h_{50}} \text{ del 70% al 140\%,}$$

d) un factor de forma  $d_{50}/h$  superior a 200,

15 e) un valor de rugosidad, que se calcula a partir de la superficie específica, que se mide de acuerdo con el método BET, y el valor de dispersión de acuerdo con la siguiente fórmula

$$20 \text{Valor BET}/(2 \times \text{valor de dispersión}), de 0,30 a 0,9.$$

25 Se indican perfeccionamientos preferidos de las partículas de aluminio de acuerdo con la invención en las reivindicaciones dependientes.

El objetivo en el que se basa la invención se resuelve adicionalmente por un método de acuerdo con la reivindicación 16 para la producción de pigmentos de aluminio según una de las reivindicaciones 1 a 15.

25 Se indican perfeccionamientos preferidos del método en las reivindicaciones dependientes.

El objetivo de acuerdo con la invención se resuelve además por el uso de acuerdo con las reivindicaciones 23 ó 24 así como una laca de uñas de acuerdo con la reivindicación 25 y un barniz al agua de acuerdo con la reivindicación 26.

30 Esta invención se refiere a pigmentos de aluminio, que están cubiertos al menos parcialmente con lubricantes, un valor de dispersión con agua de 40.000 a 130.000  $\text{cm}^2/\text{g}$ , un grosor medio  $h$  inferior a de 100 a 30 nm calculado a partir del valor de dispersión con agua así como por recuento de gresores con microscopía electrónica de barrido del valor  $h_{50}$  de la distribución continua de suma, una anchura determinada por recuento de gresores con microscopía electrónica de barrido de la distribución de gresores, que se calcula mediante la curva continua de suma de acuerdo

35 con la fórmula  $\Delta h = 100 \times \frac{h_{30} - h_{10}}{h_{50}}$ , del 70% al 140%, así como un factor de forma  $d_{50}/h$  superior a 200.

40 Se prefieren pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención con su valor de dispersión con agua de 45.000 a 125.000  $\text{cm}^2/\text{g}$  y un grosor medio  $h$  inferior a de 89 a 32 nm calculado a partir del valor de dispersión con agua así como por recuento de gresores con microscopía electrónica de barrido (valor  $h_{50}$  de la distribución continua de suma). Se prefieren adicionalmente pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención con un valor de dispersión con agua de 50.000 a 120.000  $\text{cm}^2/\text{g}$ , preferiblemente de 50.000 a 90.000  $\text{cm}^2/\text{g}$  y un grosor medio  $h$  inferior a de 80 a 33 nm calculado a partir del valor de dispersión con agua así como por recuento de gresores con microscopía electrónica de barrido (valor  $h_{50}$  de la distribución continua de suma), preferiblemente inferior a de 80 a 44 nm.

45 Los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención poseen una muy alta capacidad de cubrición debido al grosor reducido.

50 A una buena orientación de pigmentos de aluminio se opone particularmente a un mal apilado de los pigmentos en un medio de uso. Para conseguir un apilado lo más uniforme posible de los pigmentos en el medio de uso, son ventajosos pigmentos delgados con una distribución de gresores estrecha así como una altura de pigmentación reducida.

55 En los pigmentos de aluminio gruesos convencionales y con una distribución de gresores ancha se producen fácilmente irregularidades en el apilado de los pigmentos. De este modo, particularmente los pigmentos muy gruesos pueden servir como "separadores" y perjudicar entonces finalmente la orientación (brillo) y la capacidad de cubrición de los pigmentos circundantes.

60 Los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención sorprendentemente son muy delgados y presentan además una distribución de gresores estrecha. Los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención se parecen en sus propiedades ópticas de forma sorprendente a los pigmentos de PVD, sin embargo -en comparación con el método de PVD complejo-, se producen de forma considerablemente más sencilla y presentan propiedades de manejo muy mejoradas, que permiten, a modo de ejemplo, una concentración considerablemente mayor en preparaciones.

## ES 2 335 007 T3

El grosor medio exacto de pigmentos metálicos con forma de plaquitas se puede determinar solamente de forma muy difícil. La DIN 55923 indica una directriz para la medición del grado de cubrición con agua (dispersión) de pigmentos de tipo "leafing".

5 Para esto se pone un peso definido de pigmentos de aluminio en un disolvente orgánico muy volátil sobre una superficie de agua en una cubeta. Como pigmento de tipo "leafing", el pigmento de aluminio está cubierto, a modo de ejemplo, con ácido esteárico y, por tanto, está muy hidrofugado. Los pigmentos se dispersan sobre la superficie de agua y forman una película metálica plateada. Por agitación con una varilla de vidrio se distribuyen hasta formar una película metálica uniforme "sin nubes". A continuación se comprime la película mediante dos reglas hasta que 10 presenta los primeros pliegues. Después se vuelve a destensar la película hasta que desaparecen los pliegues. Se mide la superficie cubierta por la película metálica y se indica mediante el peso del pigmento como valor de dispersión en  $\text{cm}^2/\text{g}$  (o incluso en  $\text{m}^2/\text{g}$ ).

15 En este método se supone que los pigmentos metálicos se disponen al menos como promedio de forma individual en la película de manera adyacente entre sí y están presentes en un único "monoestrato" de pigmento.

Mediante este valor de dispersión se calcula el grosor medio  $h$  en nm de los pigmentos de acuerdo con la siguiente fórmula:

20

$$h = \frac{10^7(\text{nm}/\text{cm})}{\rho(\text{g}/\text{cm}^3) * \text{Valor de dispersión} (\text{cm}^2/\text{g})}$$

25 donde  $\rho$  es la densidad pura física del pigmento adsorbido con ácido esteárico. En este caso se mide habitualmente un valor de aproximadamente  $2,5 \text{ g}/\text{cm}^3$ .

30 Por norma se prevé solamente la investigación de pigmentos de tipo leafing. Los pigmentos no leafing convencionales también se pueden medir con este método, si se han provisto de ácido esteárico antes de la dispersión.

Mediante el valor de dispersión se puede determinar solamente un grosor medio  $h$  de los pigmentos, sin embargo, con respecto a la anchura de la distribución de grosores no se puede realizar ninguna afirmación con este método.

35 El grosor de los pigmentos asimismo se puede determinar con ayuda de un microscopio electrónico de barrido (MEB). Se tienen que medir tantas partículas que permitan obtener un valor medio representativo. Habitualmente se miden aproximadamente 100 partículas. Con este método también se obtiene -a diferencia del método de dispersión con agua- una visión general sobre la distribución de grosores de los pigmentos.

40 Como valor medio se ofrece en valor  $h_{50}$  de la curva continua de suma de grosores. Una medida de la anchura de la distribución  $\Delta h$  se indica por la siguiente fórmula:

45

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

50 donde los índices se refieren al respectivo valor de la distribución de paso de suma.

Los pigmentos de acuerdo con la invención poseen una anchura relativa de la distribución de grosores  $\Delta h$  del 70 al 140%.

55 Preferiblemente, los pigmentos de acuerdo con la invención poseen una anchura relativa de la distribución de grosores  $\Delta h$  del 75 al 120%.

Por el factor de forma  $f$  se entiende la relación del valor medio de la extensión longitudinal con respecto al grosor medio de las plaquitas de pigmento de aluminio.

60 La extensión longitudinal  $d$  (diámetro) se determina en experimentos de difracción con láser basándose en la teoría de difracción de Fraunhofer y/o Mie. La evaluación de los datos de difracción se basa en un modelo, que tiene como objetivo el diámetro de una bola equivalente. Por tanto, no se obtienen valores absolutos, sin embargo, los diámetros medidos se han generalizado como valores relativos fiables en la descripción de la característica de tamaño de pigmentos metálicos con forma de plaquitas.

# ES 2 335 007 T3

El factor de forma f adimensional se define entonces como:

$$f = 1000 * \frac{d_{50}(\mu m)}{h(nm)}$$

El valor  $d_{50}$  se corresponde a este respecto al 50% de la curva de distribución de suma continua, medida y evaluada en forma de una distribución de volumen de bolas equivalentes.

Una magnitud adicional para la caracterización de pigmentos es el valor adimensional de rugosidad R. Por esto se entiende la relación de la superficie específica, medida de acuerdo con el método BET (DIN 66132), con respecto a la superficie geométrica del pigmento. Esta última se puede calcular despreciando el borde de los pigmentos como el doble del valor de dispersión:

$$R = \frac{\text{Valor BET } (m^2/g) * 10^4}{2 * \text{Valor de dispersión } (cm^2/g)}$$

El valor de rugosidad también se tiene que considerar un valor relativo, ya que ninguno de los dos métodos de determinación de superficie proporciona ningún resultado exacto. Una superficie lisa ideal debe poseer en teoría un valor de rugosidad de 1, en realidad, en ocasiones se encuentran valores menores de 1.

En la extensión longitudinal, los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención no se diferencian básicamente de pigmentos de aluminio que se pueden encontrar de forma convencional en el mercado, que se producen por molienda en húmedo. Con detalle, las magnitudes dependen del propósito de uso. Los valores  $d_{50}$  de la distribución de longitudes se sitúan preferiblemente por encima de 6  $\mu m$ , más preferiblemente en un intervalo de 6  $\mu m$  a 150  $\mu m$ , preferiblemente de 8  $\mu m$  a 45  $\mu m$ , más preferiblemente de 12  $\mu m$  a 40  $\mu m$ , más preferiblemente de 15  $\mu m$  a 30  $\mu m$ , aún más preferiblemente de 20  $\mu m$  a 25  $\mu m$ .

Los pigmentos de acuerdo con la invención se caracterizan por un factor de forma f superior a 200. Preferiblemente, los pigmentos de acuerdo con la invención poseen un factor de forma f superior a 220, más preferiblemente de más de 240, preferiblemente de más de 300. De acuerdo con una realización preferida adicional, los pigmentos de aluminio presentan un valor de rugosidad R de 0,35 a 0,9, más preferiblemente de 0,4 a 0,8.

Estos valores muestran que se trata de pigmentos muy delgados con superficies relativamente lisas.

Adicionalmente es característico de los pigmentos de acuerdo con la invención un contenido comparativamente bajo de aluminio activo.

Este contenido se puede determinar disolviendo completamente una cantidad definida de pigmentos de aluminio en una solución alcalina y detectando volumétricamente el hidrógeno que se produce con condiciones atemperadas. En estos pigmentos se sitúa en el intervalo de 85 a 93, preferiblemente del 87 al 92%, con respecto al peso total de los pigmentos de aluminio. Esto es -en el caso de pigmentos de aluminio de la molienda en húmedo- comparable con valores del 93 al 97% para pigmentos convencionales.

El contenido residual en el pigmento se puede asignar al óxido de aluminio así como a ácidos grasos unidos en la superficie. Debido al grosor reducido de los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención, poseen un contenido de óxido relativo comparativamente alto. También el contenido de ácidos grasos es comparativamente alto. Este último se puede estimar de forma general mediante el contenido de C del análisis elemental. En los pigmentos de acuerdo con la invención, mediante polvos de aluminio lavados previamente con acetona o disolventes comparables y secados posteriormente, es típicamente del 0,7 al 1,5% en peso, preferiblemente del 0,8 al 1,4% en peso.

En el caso de los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención se trata de pigmentos muy delgados con una distribución de grosores estrecha. Tales pigmentos poseen una alta capacidad de cubrición. Los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención presentan preferiblemente una distribución de grosores con un valor  $d_{95}$  inferior a 200 nm, preferiblemente inferior a 150 nm. La distribución de grosores estrecha provoca ventajosamente un muy bien apilado de los pigmentos en un medio de uso, a modo de ejemplo, un barniz o un color de impresión. Con los pigmentos de acuerdo con la invención se pueden producir, a modo de ejemplo, barnizados cubrientes con grosores de capa muy reducidos, a modo de ejemplo, un grosor de capa menor de 10  $\mu m$ , con un brillo muy alto y un cambio muy bueno.

Particularmente en el barnizado de automóviles existe una necesidad de grosores de capa reducidos. La fuerza impulsora en este caso es sobre todo un ahorro de costes. Hasta ahora, los grosores de capa de barniz de base se sitúan en un valor típico de 15  $\mu m$ . Incluso ahora se usan en cuerpos de forma muy doblados como, a modo de ejemplo, picaportes, de forma convencional también grosores de capas reducidos. Sería deseable que se pudieran

# ES 2 335 007 T3

realizar grosores de capa bajos de hasta menos de  $10 \mu\text{m}$ . Sin embargo, el grosor de capa no debe ser demasiado bajo, ya que de lo contrario se presentan problemas de adherencia, cubrición y/o pigmentación.

Los pigmentos de acuerdo con la invención son adecuados de forma extremadamente ventajosa para el uso en medios de recubrimiento, que se deben aplicar en grosores de capa muy delgados.

A continuación se detalla el método para la producción de los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención. Éste se caracteriza por una molienda de deformación extremadamente cuidadosa de partículas de aluminio. Con detalle, el método consiste en las siguientes etapas:

Las partículas de aluminio se muelen con el uso de un mecanismo de molienda, donde el mecanismo de molienda es un molino de cazo, un molino de bolas, un molino de bolas de mecanismo de agitación o un molino de desgaste, en presencia de disolvente y lubricantes como auxiliares de molienda y de cuerpos de molienda, que presentan un peso individual de 2 a 13 mg, a lo largo de un periodo de tiempo de aproximadamente 15 a aproximadamente 72 horas.

De acuerdo con un perfeccionamiento preferido de la invención, los cuerpos de molienda presentan un peso individual de 5,0 a 12,0 mg. Como cuerpos de molienda se usan preferiblemente cuerpos esféricos, más preferiblemente bolas.

Después de la molienda de las partículas de aluminio, los pigmentos de aluminio obtenidos se separan de los cuerpos de molienda, preferiblemente las bolas de molienda. En una etapa del método adicional se pueden someter los pigmentos de aluminio obtenidos a una clasificación por tamaños. A continuación, los pigmentos de aluminio se pueden transferir a una forma de presentación adecuada. A modo de ejemplo, los pigmentos de aluminio clasificados o no clasificados se pueden pasar a una forma de polvo, preferiblemente, a una forma de polvo antipolvos. Los pigmentos de aluminio, sin embargo, también se pueden pasar por compactación hasta una pasta, gránulos, pastillas.

Por pastillas se entienden en el sentido de la invención también ladrillos, comprimidos o salchichas.

La formación de pastillas se puede realizar en un plato de formación de pastillas de forma convencional. La formación de comprimidos se puede realizar en un dispositivo de formación de comprimidos. Las salchichas se pueden producir por un método de presión a partir de pasta o polvo de aluminio o extruyendo la pasta de aluminio por una extrusora y cortando los tramos de pasta extruída por una disposición de cuchillo periférica. Una granulación de los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención se puede realizar, a modo de ejemplo, por granulado por pulverización.

Los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención se pueden proporcionar de forma extremadamente ventajosa en gránulos o en pastillas con contenidos de pigmentos de aluminio, a modo de ejemplo, del 98% en peso al 50% en peso, preferiblemente del 95% en peso al 70% en peso. Las preparaciones que se han mencionado anteriormente se pueden introducir muy bien, a modo de ejemplo, en sistemas de barnices o colores de impresión, sin que se produzcan aglomeraciones indeseadas de pigmentos de aluminio.

La molienda se puede producir en un disolvente con una proporción en peso de disolvente a partículas de aluminio de 2,8 a 10 y con una proporción en peso de las bolas de molienda a partículas de aluminio de 20-70 y con lubricantes como auxiliar de molienda.

El número de revoluciones crítico  $n_{\text{crit}}$  es un parámetro importante, que indica a partir de cuándo las bolas se presionan por las fuerzas centrífugas contra la pared del molino y prácticamente ya no se produce molienda:

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

donde

D es el diámetro de tambor

y g es la constante de gravitación.

Las velocidades de rotación del molino de bolas son del 50% al 62% del número de revoluciones crítico  $n_{\text{crit}}$ .

Las velocidades de rotación bajas favorecen una deformación lenta de las partículas de aluminio. Para provocar una deformación lenta, en el método de acuerdo con la invención se usan preferiblemente también bolas de molienda ligeras. Las bolas de molienda con un peso individual superior a 13 mg deforman demasiado intensamente las partículas de aluminio, lo que conduce a una ruptura prematura. Como partículas de aluminio se usa preferiblemente polvo de aluminio.

# ES 2 335 007 T3

Las condiciones que se han indicado anteriormente conducen a una molienda muy cuidadosa, en la que las partículas de aluminio se forman lentamente y se evitan rupturas como consecuencia de un impacto de bola con alta energía cinética. Debido a la forma de molienda extremadamente cuidadosa, este tipo de molienda dura comparativamente mucho. El tiempo de molienda comprende de 15 a 72 h, preferiblemente de 16 a 50 h.

5 Los tiempos de molienda largos conducen a una pluralidad de impactos de pigmento-bola. De este modo, el pigmento se forma de modo muy uniforme, lo que se manifiesta en una superficie muy lisa y una distribución de grosos muy estrecha.

10 A diferencia de métodos de molienda convencionales, las partículas de aluminio en una gran parte no se muelen o trituran en el método de acuerdo con la invención, sino que se deforman de forma extremadamente cuidadosa a lo largo de un periodo de tiempo más prolongado.

15 En el caso del producto de molienda usado de aluminio se trata preferiblemente de polvo de aluminio. Este polvo de aluminio se produce preferiblemente en "atomizadores" por pulverización de aluminio líquido. También se pueden usar polvos de lámina de una lámina de aluminio así como láminas de desecho. El polvo puede tener una forma redonda o irregular. Las partículas de aluminio con forma de aguja no se usan en el método de acuerdo con la invención como material de partida, ya que las mismas no se pueden moler hasta pigmentos de efecto delgados. Se prefiere que las partículas de aluminio presenten una forma de esférica a elipsoidal.

20 20 El polvo de aluminio debe tener preferiblemente un diámetro medio inferior a 10  $\mu\text{m}$ . La pureza del aluminio usado comprende preferiblemente del 99,0 hasta más del 99,5%.

25 Como lubricantes se puede usar una pluralidad de compuestos. A este respecto se tienen que mencionar los ácidos grasos usados ya desde hace tiempo con restos de alquilo de 10 a 24 átomos de C. Preferiblemente se usa ácido esteárico, ácido oleico o mezclas de los mismos. A este respecto, el ácido esteárico como lubricante conduce a pigmentos de tipo leafing, sin embargo, el ácido oleico conduce a pigmentos no leafing. Los pigmentos de tipo leafing están caracterizados por que flotan en un medio de uso, a modo de ejemplo, un barniz o un color de impresión, es decir, se disponen en la superficie del medio de uso. Sin embargo, los pigmentos no leafing se disponen en el medio de uso. A 30 los ácidos grasos se pueden añadir además, a modo de ejemplo, compuestos amino de cadena larga. Los ácidos grasos pueden ser de origen animal o incluso vegetal. Asimismo se pueden usar ácidos fosfónicos orgánicos y/o ésteres de ácido fosfórico como lubricante.

35 35 El lubricante no se debe usar en una cantidad demasiado reducida, ya que de lo contrario, como consecuencia de la fuerte deformación de las partículas de aluminio, las superficies muy grandes de los pigmentos de aluminio con forma de plaquitas producidos se saturan de forma solamente insuficiente por lubricante adsorbido. En este caso se producen soldaduras en frío. Las cantidades típicas, por tanto, son del 1 al 20% en peso, preferiblemente del 2 al 15% en peso de lubricante, con respecto al peso del aluminio utilizado.

40 40 La selección del disolvente en sí no es crítica. Se pueden utilizar disolventes habituales como gasolina de ensayo, disolvente nafta, etc. También es posible el uso de alcoholes, por ejemplo, isopropanol, éteres, cetonas, ésteres, etc.

45 Asimismo se puede usar agua (en al menos una parte principal) como disolvente. En este caso, sin embargo, los lubricantes utilizados deben tener una acción claramente inhibidora de la corrosión. En este documento se prefieren ácidos fosfónicos y/o ésteres de ácido fosfórico, que también pueden llevar cadenas laterales etoxiladas. También es ventajosa en este caso la adición de inhibidores de la corrosión durante la molienda.

50 50 Las bolas usadas presentan un peso individual de 2 a 13 mg. Adicionalmente se prefiere que las bolas usadas presenten un peso individual de 5,0 a 12,0 mg. Se prefieren bolas con una superficie lisa, forma en lo posible redonda y tamaño uniforme. El material de bola puede ser de acero, vidrio o cerámica, como, por ejemplo, óxido de circonio u óxido de aluminio.

55 55 Las temperaturas durante el proceso de molienda se sitúan en el intervalo de 10°C a 70°C. Se prefieren temperaturas en un intervalo de 25°C a 45°C.

60 Debido al método de producción de acuerdo con la invención, los pigmentos de aluminio producidos de acuerdo con la invención de modo extremadamente ventajoso carecen de láminas poliméricas adhesivas. Por tanto, los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención no poseen las desventajas de pigmentos de aluminio que todavía presentan restos del "release-coat", que se obtienen por métodos de PVD. Además, su modo de producción es más económico que los métodos de producción de PVD complejos. La separación de los pigmentos de aluminio producidos de los cuerpos de molienda, preferiblemente bolas de molienda, se puede realizar de modo convencional por tamizado.

65 65 Después de la separación de las bolas de molienda, los pigmentos de aluminio se someten preferiblemente a una clasificación por tamaño. Esta clasificación se debe realizar de forma cuidadosa, para no destruir los pigmentos de aluminio delgados. Se puede tratar, a modo de ejemplo, de un tamizado en húmedo, una decantación o incluso de una separación por sedimentación. En el tamizado en húmedo, por norma, se extrae por tamizado la parte gruesa. En los demás métodos se puede separar particularmente la parte fina. A continuación se separa la suspensión del exceso de disolvente (por ejemplo, con ayuda de una prensa de filtro).

## ES 2 335 007 T3

En la última etapa se produce un procesamiento posterior hasta la forma de presentación deseada. Esto puede contener la complementación con disolvente hasta una pasta o el secado hasta polvo.

El polvo secado se puede seguir procesando por adición de cantidades muy pequeñas de disolvente (<10%) en un 5 homogeneizador adecuado hasta un polvo metálico antipolvo. También se puede secar en primer lugar la torta de filtro y a continuación se puede volver a mezclar con otro disolvente (humectación).

Finalmente, los pigmentos de acuerdo con la invención se pueden seguir procesando por mezcla de la torta de 10 filtro con una dispersión adecuada de una resina adecuada hasta pastillas, gránulos o comprimidos. Estas formas de presentación poseen las ventajas de que son antipolvo, presentan una capacidad de dosificación sencilla y son excelentemente dispersables.

Debido a la superficie específica relativamente alta de los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención se tienen que usar, a modo de ejemplo, para la formación de pastillas de los pigmentos de aluminio de acuerdo con la 15 invención, cantidades relativamente grandes de resina de dispersión.

Preferiblemente se usa el 2-50% en peso, más preferiblemente del 5 al 30% en peso, de resina con respecto a la formulación total de la pastilla.

20 Para la formación de pastillas se puede usar una pluralidad de resinas de dispersión. Son ejemplos de esto resinas tanto de origen natural como sintéticas. Comprenden, a modo de ejemplo, resinas alquídicas, resinas de carboximetil- y carboxietilcelulosa, acetato de celulosa, acetato propionato de celulosa (CAP) y acetato butirato de celulosa (CAB), resinas de cumarona-indeno, éster epoxi, melamina epoxi y condensados de fenol-epoxi, etil- y metilcelulosa, etil- hidroxietil celulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilmelcelulosa, acetonas y resinas de ácido maleico, resinas de 25 melamina, resinas de nitrocelulosa, resinas de fenol y de fenol modificadas, resinas de poliacrilamida, policarbonato, poliamida, poliéster, poliuretano y vinilo.

Bajo estas resinas poliméricas se tienen que mencionar particularmente: copolímeros acrílicos y resinas de éster 30 acrílico, resinas de copolímero de poliacrilonitrilo y acrilonitrilo, copolímeros de butadieno y cloruro de vinilideno, copolímeros de butadieno/estireno, copolímeros de metilacrilato y metilmetacrilato; así como resinas de polibuteno, poliisobutileno, polivinilacetato, polinivilalcohol, polinivilcloruro, poliniviléter, polivinilpirrolidona y poliestireno. Los copolímeros adicionales contienen resinas de estireno/anhídrido de ácido maleino y estireno/goma laca, resinas de cloruro de vinilo/acetato de vinilo, cloruro de vinilo/éter de vinilo y cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno.

35 Además se consideran evidentemente resinas de origen natural como goma arábiga, gutapercha, caseína y gelatina.

Se prefieren resinas de aldehído como la serie Laropal de la BASF AG, Ludwigshafen. Además se consideran ceras como materiales de aglutinante. En este documento se tienen que mencionar como ejemplos ceras naturales como cera de abeja, ceras de candelilla, carnauba, montana y parafina.

40 Asimismo se consideran ceras sintéticas como, a modo de ejemplo, ceras PE.

Se ha demostrado sorprendentemente que la tendencia a aglomeración de los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención es claramente menor que la de pigmentos de PVD.

45 Se supone que este efecto, además del grosor de los pigmentos, también está relacionado con la distribución de gresores y la rugosidad de los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención. Con una distribución de gresores en el intervalo del 70% al 140% se presenta una tendencia a aglomeración fuertemente disminuida. Por lo demás, los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención presentan debido al método de producción un cierto grado de rugosidad u ondulación, que evita un apoyo paralelo al plano, es decir, una aglomeración de pigmentos de aluminio entre sí, sin que se produzca sorprendentemente una alteración considerable de las propiedades ópticas, como capacidad de reflexión y brillo, de los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención.

55 A diferencia de los pigmentos de PVD, los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención superpuestos presentan debido a la rugosidad u ondulación superficies de contacto solamente con forma de punto entre sí. Por este motivo -a diferencia de los pigmentos de PVD- la configuración de fuerzas de atracción de corto alcance como fuerzas van der Waals o puentes de hidrógeno se minimizan y, con esto, se dificulta una aglomeración o agregación.

60 En una realización de acuerdo con la invención adicional, los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención se cubren o recubren posteriormente con una capa inhibidora de pasivación y/o de protección contra la corrosión. Solamente tales recubrimientos posibilitan la utilización segura de los pigmentos de acuerdo con la invención en barnices al agua y/o en usos externos.

65 El mecanismo de acción de las capas de pasivación es complejo. En el caso de inhibidores se basa la mayoría de las veces en efectos estéricos. La mayor parte de los inhibidores, por tanto, también tiene un efecto de orientación en el sentido de "leafing" y "no leafing", es decir, que flota o no flota en el medio.

# ES 2 335 007 T3

Los inhibidores se añaden generalmente en concentraciones bajas en el orden de magnitudes del 0,5% en peso al 15% en peso con respecto al peso del pigmento de aluminio utilizado.

Para la inhibición se consideran preferiblemente:

5 Ácidos fosfónicos modificados orgánicamente con la fórmula general  $R-P(O)(OR_1)(OR_2)$ , en la que: R = alquilo, arilo, alquil-arnilo, aril-alquilo, así como de alquiléter, particularmente alquiléteres etoxilados y  $R_1, R_2 = H, C_nH_{2n+1}$ , con  $n = 1-6$ , donde el alquilo puede estar respectivamente ramificado o no ramificado.  $R_1$  puede ser igual o diferente de  $R_2$ .

10 Los ácidos y ésteres fosfóricos modificados orgánicamente de la fórmula general  $R-O-P(OR_1)(OR_2)$  con R = alquilo, arilo, alquil-arnilo, aril-alquilo, así como de alquiléter, particularmente alquiléteres etoxilados y  $R_1, R_2 = H, C_nH_{2n+1}$ , con  $n = 1-6$ , donde el alquilo puede estar respectivamente ramificado o no ramificado.

15 Se pueden usar ácidos o ésteres fosfónicos puros o ácidos o ésteres fosfóricos o cualquier mezcla de los mismos.

20 En el caso de una molienda de las partículas de aluminio en el disolvente sobre todo acuoso se usan tales inhibidores como auxiliares de molienda, para evitar una producción de hidrógeno peligrosa en cuanto a la técnica de seguridad durante el proceso de molienda.

25 Además, la capa de inhibidor de pasivación puede estar compuesta o comprender silanos funcionalizados orgánicamente inhibidores de la corrosión, aminas alifáticas o cíclicas, compuestos nitro alifáticos o aromáticos, heterociclos que contienen oxígeno, azufre y/o nitrógeno, a modo de ejemplo, derivados de tiourea, compuestos de azufre y/o nitrógeno de cetonas superiores, aldehídos y alcoholes (alcoholes grasos), tioles,  $\beta$ -cetoésteres,  $\beta$ -dicetonas o mezclas de los mismos. La capa de inhibidor de pasivación, sin embargo, también puede consistir en las sustancias que se han mencionado anteriormente. Se prefieren ácidos fosfónicos orgánicos y/o ésteres de ácido fosfórico o sus mezclas.

30 La pasivación por barreras de protección contra la corrosión con efecto de protección química y física se puede realizar de diversos modos.

35 Las capas de protección contra la corrosión de pasivación, que garantizan a los pigmentos de aluminio una protección contra la corrosión particularmente buena, comprenden o consisten en óxido de silicio, óxido de cromo, que se aplica preferiblemente por métodos de cromado, óxido de circonio, óxido de aluminio, resinas de plástico polimerizadas, fosfato, fosfito o borato o mezclas de los mismos.

40 Se prefieren capas de óxido de silicio y capas de óxido de cromo (cromado). Las capas de  $SiO_2$  se producen preferiblemente por métodos de sol-gel con grosor de capas de 20-150 nm en disolventes orgánicos.

45 Los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención se usan en revestimientos, barnices, colores de impresión, barnices en polvo, plásticos y formulaciones cosméticas. Preferiblemente, los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención se usan en formulaciones de laca de uñas. La laca de uñas de acuerdo con la invención posee un aspecto extremadamente metálico.

50 Los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención pasivados por recubrimientos posteriores se usan preferiblemente en barnices al agua y usos externos. El barniz al agua de acuerdo con la invención contiene además de los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención pasivados los vehículos compatibles con agua habituales como poliésteres, poliacrilatos, polimetacrilatos y/o poliuretanos, etc.

55 Los siguientes ejemplos explican la invención, sin limitar la misma.

## *Ejemplos de acuerdo con la invención 1 a 3*

### Ejemplo 1

55 En un molino de cazo (longitud: 32 cm, anchura: 19 cm) se ponen 3,1 kg de bolas de vidrio (diámetro: 2 mm), 310 g de gasolina de ensayo, 93 g de polvo de aluminio (diámetro medio  $< 8 \mu m$ ) y 9,3 g de ácido oleico. A continuación se muele durante 20 h a 57 rpm. El producto se separa por lavado con gasolina de ensayo de las bolas de molienda y a continuación se tamiza con un tamizado en húmedo en un tamiz de 25  $\mu m$ . El grano fino se libera por un filtro de aspiración esencialmente de gasolina de ensayo y a continuación se mezcla con gasolina de ensayo en una mezcladora de laboratorio (cantidad de sólidos aproximadamente el 70%).

### Ejemplo 2

65 Molienda como en el ejemplo 1, sin embargo, con un polvo con un diámetro medio  $< 6 \mu m$  y una duración de molienda de 23 h.

## Ejemplo 3

En un molino de cazo (longitud: 32 cm, anchura: 19 cm) se ponen 5 kg de bolas de acero (diámetro: 1,1 mm, peso 5,5 mg), 160 g de gasolina de ensayo, 150 g de polvo de aluminio (diámetro medio < 8  $\mu\text{m}$ ) y 6 g de ácido oleico. A continuación se muele durante 16 h a 60 rpm. El producto se separa por lavado con suficiente gasolina de ensayo de las bolas de molienda durante el tamizado y a continuación se tamiza con un tamizado en húmedo en un tamiz de 25  $\mu\text{m}$ . El grano fino se libera por un filtro de aspiración esencialmente de gasolina de ensayo y a continuación se mezcla con gasolina de ensayo en una mezcladora de laboratorio (cantidad de sólidos aproximadamente el 70%).

10

Ejemplo comparativo 4: Metalure L 55300 (empresa Eckart)

15

Ejemplo comparativo 5: MH 8801 (empresa Asahi)

15

Ejemplo comparativo 6: MH 9901 (empresa Asahi)

20

Ejemplo comparativo 7: VP 53534 (empresa Eckart), pigmento de dólar de plata.

20

Ejemplo comparativo 7: MEX 2192 (empresa Eckart), pigmento de dólar de plata.

25

Las muestras de los ejemplos de acuerdo con la invención así como de los ejemplos comparativos seleccionados se caracterizaron por valores de dispersión y a partir de esto se calcularon los grosores medios.

25

La determinación de valores de dispersión se realizó basándose en la DIN 55923. A este respecto, en complementación de esta norma, que se aplica solamente para pigmentos de tipo leafing, se transformaron pigmentos no leafing antes de la dispersión por el siguiente tratamiento en pigmentos de tipo leafing: 200 mg de pigmentos de aluminio se pesan en forma de una pasta o una torta de filtro y se dispersan en una solución de 3,15 g de ácido esteárico y 63 ml de gasolina de ensayo y se tratan durante 12 min en un baño de ultrasonidos. A continuación se succiona la dispersión en una frita de vidrio, se vuelve a lavar 3x con acetona, se aspira a sequedad y se seca en el desecador de vacío. En el caso normal, entonces, aproximadamente 4 mg del polvo de aluminio engrasado con ácido esteárico se homogeneizan con pocas gotas de n-butanol en un vidrio de reloj con una varilla de vidrio y después se aplica toda la pasta en la cubeta de dispersión.

35

35

Sin embargo, en los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención muy delgados se produjo una particularidad durante la preparación de la muestra. En este caso, los valores de dispersión eran tan elevados que la película metálica era demasiado grande para la cubeta de agua correspondiente a la DIN 55923. Se pudieron conseguir espejos metálicos dimensionados de forma correspondiente solamente por pesaje de 1 mg de cantidad de muestra. Sin embargo, en este caso se observa en los valores de medición una varianza clara (>10%), que se debe al error de pesaje que se produce.

40

Como alternativa, en estas muestras con polvo de aluminio engrasado con ácido esteárico se produjo una dispersión en n-butanol. La concentración se dimensionó de tal manera que 1 ml de esta dispersión contenía aproximadamente 1 mg de pigmento. Para la extracción de muestras, con agitación intensa para evitar movimientos de sedimentación de las partículas de pigmentos se extrajo aproximadamente 1 ml de dispersión mediante una piqueta graduada y la dispersión se distribuyó cuidadosamente sobre la cubeta de dispersión. La varianza relativa de los valores de dispersión se situó en este método por debajo del 10%.

50

Las muestras de los ejemplos de acuerdo con la invención 1-3 así como los ejemplos comparativos seleccionados se caracterizaron para la determinación más detallada de los grosores de las partículas con uso de un microscopio electrónico de barrido de iones en campo.

55

Para la investigación con MEB se prepararon las muestras como se describe a continuación:

a) *Pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención y pigmentos convencionales de la molienda en húmedo*

60

Los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención o los pigmentos de aluminio convencionales, obtenidos de una molienda en húmedo habitual, que están presente respectivamente como pasta o torta de filtro, se lavaron respectivamente en primer lugar con acetona y después se secaron.

65

Una resina habitual en la microscopía electrónica, a modo de ejemplo, TEMPFIX (Gerhard Neubauer Chemikalien, D-48031 Münster, Alemania), se aplicaron sobre un plato de muestras y se calentó en una placa calefactora hasta reblandecimiento. A continuación se retiró el plato de muestras de la placa calefactora y el respectivo polvo de aluminio se dispersó sobre la resina reblandecida. La resina vuelve a solidificar por el enfriamiento y los pigmentos de aluminio aplicados por dispersión se pueden preparar -debido a la interacción entre adhesión y gravedad- situados prácticamente de forma perpendicular y fijados sobre el plato de muestras. De este modo, los pigmentos se pueden medir bien

lateralmente en el microscopio electrónico. Durante la medición del grosor se estima el ángulo acimutal  $\alpha$  del pigmento con respecto a un plano normal a la superficie y se tiene en cuenta en la evaluación de grosores de acuerdo con la fórmula

5

$$h_{ef} = h_{med}/\cos\alpha.$$

10 A partir de los valores de  $h_{ef}$  se estableció por medio de las frecuencias relativas la curva de distribución de sumas. Se cuentan al menos aproximadamente 100 partículas.

b) *Pigmentos de PVD*

15 Una suspensión de pigmentos de PVD se lavó varias veces con un gran exceso de acetona, para liberar los mismos considerablemente de restos del release-coat. A continuación, los pigmentos de PVD se dispersaron en acetona y se distribuyó una gota de la dispersión sobre un portaobjetos de microscopio. Después de la evaporación del disolvente se corta el vidrio. Los cristales individuales se pueden fijar situados de forma vertical en el microscopio electrónico. Con cantos de ruptura afilados se pueden medir suficientes pigmentos de PVD. En este caso son suficientes 20 debido a la distribución de grosores estrecha aproximadamente 50 partículas para conseguir resultados de valor informativo.

25 Las distribuciones continuas de suma de la distribución de grosores de las diferentes muestras de acuerdo con la invención y muestras comparativas se representan en la Figura 1 a y b. Las curvas en la Figura 1 b representan un recorte ampliado de las curvas en la Figura 1 a. El número de las partículas medidas se situó entre 50 (pigmentos de PVD) y 192 (pigmentos convencionales). Los análisis estadísticos dieron como resultado que la curva continua de suma era esencialmente constante a partir de 75 a 100 partículas para los pigmentos de acuerdo con la invención y pigmentos convencionales de la molienda en húmedo.

30

(Tabla pasa a página siguiente)

35

40

45

50

55

60

65

Los resultados se resumen en la Tabla 1.

**Tabla 1: Caracterización física**

Muestra	Cilas: $d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Valor de dispersión [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ]	Grosor medio $h_{\text{dispersión}}$ [nm]	Estadística de MEB		BET [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	Contenido de Al activo	Valor de rugosidad (dispersión)	Factor de forma (dispersión)
				$h_{50}$ [nm]	$h_{90}-h_{10}/h_{50}$				
Ejemplo 1	19	50.100	80	78	84%	6,6	92,2%	0,69	238
Ejemplo 2	19	84.600	47	60	97%	7,6	91,1%	0,45	402
Ejemplo 3	22	52.900	76	79	104%	7,2	92,8%	0,68	291
Ejemplo comparativo 4	12,5	---	---	49	41%	--	--	--	255
Ejemplo comparativo 5	17	30.000	133	163	180%	--	--	--	128
Ejemplo comparativo 6	22	24.800	161	259	221%	--	--	--	137
Ejemplo comparativo 7	17,5	31.700	126	148	210%	4,5	96,2%	0,71	139
Ejemplo comparativo 8	14,5	20.700	193	--	--	5,6	94,8%	1,35	72

Ejemplo 1: Ejemplo de acuerdo con la invención

Ejemplo 2: Ejemplo de acuerdo con la invención

Ejemplo 3: Ejemplo de acuerdo con la invención

Ejemplo comparativo 4: Metalure L55350 (Eckart) Pigmento de PVD

Ejemplo comparativo 5: MH 8801 (Asahi)

Ejemplo comparativo 6: MH 9901 (Asahi)

Ejemplo comparativo 7: VP 53534 (Eckart), pigmento de dólar de plata

Ejemplo comparativo 8: MEX 2192 (Empresa Eckart), pigmento de dólar de plata

## ES 2 335 007 T3

En general se obtiene una buena coincidencia con el grosor medio determinado a partir del método del valor de dispersión  $h_{\text{dispersión}}$  y el valor mediano de la curva continua de sumas de la distribución de grosores  $h_{50}$ . Asimismo se indican las superficies de BET, valores  $d_{50}$  de la distribución de tamaños así como los valores de rigurosidad R calculados y factores de forma f de los pigmentos. Para el cálculo de estos valores se usaron -como habitualmente- los 5 valores de dispersión o los grosores promedios calculados a partir de los mismos.

La extensión longitudinal d se determinó con ayuda de un granulómetro de láser (Cilas 1064, empresa Cilas, Francia) y como medida de la extensión longitudinal media se seleccionó como habitualmente el valor  $d_{50}$  de la 10 distribución continua de suma en  $\mu\text{m}$ .

Para la evaluación comparativa de los pigmentos de acuerdo con la invención con pigmentos convencionales, los pigmentos se aplicaron con rasqueta en una serie de concentraciones en un barniz de nitrocelulosa convencional (barniz de mezcla de bronce Erco 2651e; disponible en la empresa Rohm und Haas Deutschland, Werk Strullendorf, Reinhard-Reichnow-Str. 4, D-96129 Strullendorf) sobre un papel de contraste negro/blanco (profundidad de rasqueta: 15 36  $\mu\text{m}$ ) y se secaron durante 24 h a temperatura ambiente.

Estas aplicaciones se caracterizaron ópticamente por un lado por una medición de brillo a respectivamente 20° y 20 60° basándose en la DIN 67 530 (aparato: micro-TRI-gloss de Byk-Gardner, D-82538 Geretsried, Alemania). En este caso se calibró por calibrado en oscuridad así como una placa de vidrio reflectante negra con valores de 92 para 20° y 95 para 60°. Por otro lado, se caracterizó una determinación colorimétrica de los valores de luminosidad  $L^*$  con un 25 ángulo de irradiación constante de 45° con ángulos de observación diferentes (respecto al ángulo de brillo) (aparato: Multiflash M 45, empresa Optronics).

A partir de los valores de luminosidad a 15°, 45° y 110° se puede determinar un índice de cambio de acuerdo 25 con una fórmula indicada originalmente por la empresa DuPont, que reproduce bien la modificación de luminosidad dependiente del ángulo de aplicaciones metálicas convencionales (A.J.J. Rodríguez, JOCCA, (1992(4)) págs. 150-153):

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

35 Para la evaluación de la capacidad de cubrición de las aplicaciones se usó la proporción de las luminosidades  $L^*$  con un ángulo de observación de 110° sobre un fondo de negro a blanco. Si esta proporción era >0,98, entonces la aplicación se denominó cubriendo. La medición con un ángulo de observación plano de este tipo es particularmente sensible, ya que con cubrición insuficiente, el fondo prácticamente se detecta por técnica de medición "entre" los 40 pigmentos metálicos orientados sobre todo paralelos al plano. La coincidencia con la impresión visual del observador es muy buena. Por el contrario, es habitual en la bibliografía la evaluación de las diferencias de luminosidad con medición difusa (por ejemplo, en el documento EP 0 451 785), lo que conduce, sin embargo, a una sensibilidad claramente menor y, por lo menos, no coincide con la impresión visual.

45 La capacidad de cubrición de las aplicaciones depende de forma decisiva de la concentración de los pigmentos de aluminio. Como una medida para esta concentración se calculó una concentración superficial de pigmentos de aluminio  $c_{\text{Al}}$  en  $\text{mg/cm}^2$ . Esta magnitud se calcula mediante el grosor de capa de barniz en húmedo, que se predefine por la rasqueta, de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$50 c_{\text{Al}} = 0,1 \times \frac{m_{\text{Al}}}{m_{\text{barniz húmedo, Al}}} \times \rho_{\text{barniz húmedo, Al}} \times RH \quad [\text{mg/cm}^2]$$

donde:

55  $m_{\text{Al}}$ : peso de pigmentos de aluminio

$m_{\text{barniz en húmedo, Al}}$ : peso del barniz húmedo y del pigmento de aluminio incluyendo disolvente del pigmento de aluminio de la pasta (por norma 10,0 g).

60  $\rho_{\text{barniz en húmedo, Al}}$ : el grosor del barniz en húmedo mezclado con pigmento de aluminio

RH: la altura de rasqueta en  $\mu\text{m}$ .

65 En la Figura 2 se representa el criterio de capacidad de cubrición óptica frente a la concentración superficial calculada de pigmento de aluminio para ejemplos seleccionados.

A partir de la Figura 2 se puede observar claramente que los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención presentan una capacidad de cubrición considerablemente mayor en comparación con los pigmentos de aluminio convencionales. Mediante estos datos se determinó por interpolación la concentración superficial a la que la proporción  $L^*_{110^\circ,\text{negro}}/L^*_{110^\circ,\text{blanco}}$  ascendió a 0,98.

5

Los ejemplos de acuerdo con la invención 1 a 3 presentan una capacidad de cubrición excelente con una concentración superficial menor de  $0,15 \text{ mg/cm}^2$ . Solamente los pigmentos de PVD (ejemplo comparativo 4) producidos por el método de PVD más complejo muestran una mejor capacidad de cubrición.

10 En la Figura 3 se representan los valores de brillo medidos a respectivamente  $60^\circ$  y  $20^\circ$  de geometría de ángulo de incidencia/salida de las aplicaciones con respecto a la concentración superficial de pigmento de aluminio. El brillo disminuye prácticamente de forma lineal con concentración superficial creciente. Esto se basa en la orientación cada vez peor de los pigmentos metálicos con altura de pigmentación creciente. Una peor orientación se provoca en este caso por cada vez más alteraciones del apilado de los pigmentos dentro de la capa de barniz. Este efecto está particularmente marcado en este caso, ya que la aplicación posee debido al contenido de sólidos bajo del barniz (fracción no volátil: aproximadamente el 6%) una gran proporción Al/vehículo.

20 A partir de la Figura 3 se puede observar además que -sin tener en cuenta el pigmento de PVD Metalure® (ejemplo comparativo 4)- los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención (ejemplos 1 a 3) con todas las concentraciones superficiales presentan valores de brillo claramente mejores que los pigmentos de aluminio convencionales (ejemplos comparativos 7 y 8).

25 En la Figura 4 se representan los valores de cambio de acuerdo con DuPont frente a la concentración superficial de pigmentos de aluminio. Con grandes pigmentaciones, los valores de cambio de los pigmentos de acuerdo con la invención y convencionales son comparables. Sin embargo, por debajo de aproximadamente  $0,15 \text{ mg/cm}^2$ , cuando la capacidad de cubrición de los pigmentos convencionales ya es muy mala, se observan diferencias claras. Los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención, debido a su capacidad de cubrición bastante superior, se pueden utilizar de forma particularmente ventajosa con alturas de pigmentación bajas, a las que los pigmentos convencionales ya no presentan capacidad de cubrición. En este documento se puede alcanzar aplicaciones con un elevado brillo, un buen cambio y un aspecto muy metálico, es decir, un "efecto cromo" muy bueno.

30 En la Figura 5 se aplican como una medida colorimétrica convencional para la luminosidad los valores de  $L^*$  a  $15^\circ$  frente a la concentración superficial de pigmento de aluminio. Con alturas de pigmentación altas en primer lugar predominan los valores de los pigmentos convencionales, para, sin embargo, disminuir claramente con pérdida de cubrición creciente.

35 Este resultado de la colorimetría, sin embargo, contradice a la impresión visual: el observador asigna a las aplicaciones de los pigmentos de acuerdo con la invención una luminosidad claramente mayor que a las de los pigmentos convencionales.

40

Se supone que esta discrepancia se puede explicar del siguiente modo:

45 Los pigmentos de acuerdo con la invención dan como resultado, de forma similar a los pigmentos de PVD, debido a su grosor reducido, una orientación extremadamente buena y, por lo tanto, una reflexión orientada muy alta, es decir, un elevado brillo, de modo que incluso con un ángulo de observación de  $15^\circ$  cerca del ángulo de brillo, la fracción de la luz dispersada ya es reducida. Por tanto, durante la evaluación colorimétrica se sugiere una luminosidad reducida. Sin embargo, esto contradice al aspecto visual: las aplicaciones de pigmentos convencionales (ejemplos comparativos 7 y 8) muestran más bien una luminosidad claramente más "blanquecina", "lechosa". Sin embargo, los pigmentos de acuerdo con la invención actúan -al igual que los pigmentos de PVD (ejemplo comparativo 4)- claramente de forma más metálica en su carácter. De acuerdo con esto, también el cambio de los pigmentos de acuerdo con la invención se tiene que clasificar más bien elevado de lo que sugieren los valores determinados por el índice de cambio de DuPont. Esto también se corresponde a la impresión visual de las aplicaciones.

55 Una equivocación de este tipo de datos colorimétricos puede también ser posiblemente la base de una relación afirmada de acuerdo con las enseñanzas del documento EP 0 451 785 entre una pérdida de la luminosidad con valores de dispersión con agua crecientes y, por lo tanto, capacidad de cubrición creciente. En la Figura 1 de este documento de patente se afirma un máximo de la luminosidad  $L$  con un valor de dispersión de  $3,2 \text{ m}^2/\text{g}$  y se sugiere una disminución clara particularmente con valores de dispersión superiores a  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Sin embargo, la luminosidad no se refiere a un ángulo de medición, sino que parece haberse medido de forma más bien difusa. A este respecto no se tuvo en cuenta que los pigmentos más delgados, debido a la reflexión orientada mayor de luz incidente, tienen que poseer necesariamente una fracción de luz dispersada de forma difusa más reducida.

65

# ES 2 335 007 T3

En la Tabla 2 se representan las concentraciones superficiales de capacidad de cubrición críticas determinadas a partir de la Figura 2 así como los datos colorimétricos interpolados de esta concentración.

5

TABLA 2

*Datos ópticos con la concentración superficial de capacidad de cubrición de pigmento de Al  $C_{Al,98\%}$*

10

15

20

25

30

35

40

Muestra	Concentración superficial de capacidad de cubrición de pigmento de Al $C_{Al,98\%}$ [mg/cm <sup>2</sup> ]	Brillo 20° a $C_{Al,98\%}$	Brillo 60° a $C_{Al,98\%}$	Índice de cambio de DuPont a $C_{Al,98\%}$	Luminosidad L*15° a $C_{Al,98\%}$	Aspecto visual más general
Ejemplo de acuerdo con la invención 1	0,134	49	124	25,8	137	"Efecto cromo", muy metálico
Ejemplo de acuerdo con la invención 2	aprox. 0,12	52	123	24,2	136	"Efecto cromo", muy metálico
Ejemplo de acuerdo con la invención 3	0,135	59	137	26,4	134	"Efecto cromo", muy metálico
Ejemplo comparativo 7	0,29	36	87	28,2	153	Metálico
Ejemplo comparativo 8	0,27	25	72	27,1	150	Metálico, relativamente "blanco"
Ejemplo comparativo 4	aprox. 0,05	79	144	25,4	134	"Efecto cromo", muy intensamente metálico

45

Se observó un mayor brillo de los pigmentos de acuerdo con la invención también en aplicaciones de barniz húmedo. En la Tabla 3 se representan los datos colorimétricos de barnizados en húmedo de ejemplos seleccionados. Los pigmentos producidos de acuerdo con el ejemplo de acuerdo con la invención 1 tienen sin excepción un mayor brillo que los pigmentos convencionales de la molienda en húmedo convencional. Sin embargo, el brillo no es tan elevado como con pigmentos de PVD (véase el ejemplo comparativo 4).

50

55

60

65

# ES 2 335 007 T3

Las aplicaciones en la Tabla 3 se produjeron por pulverización “sobre cubrición” es decir, se determinaron las alturas de pigmentación cubrientes en series de concentraciones. Se indican las alturas de pigmentación usadas respectivamente (con respecto a la formulación de barniz) y los grosores de capa medidos de las aplicaciones. Los grosores de capa se midieron con un Qua Nix 1500 (Empresa Lau GmbH, D-58675 Hemer, Alemania). En este documento 5 también es evidente la mayor capacidad de cubrición y, relacionado con esto, también grosores de capa menores de los pigmentos de acuerdo con la invención en comparación con pigmentos convencionales. También en este caso, sin embargo, un pigmento de PVD todavía tiene una mejor capacidad de cubrición y propiedades metálicas más fuertes.

TABLA 3

10 *Aplicaciones de barniz húmedo sin barniz transparente con diferentes grosores de capa y pigmentaciones  
pulverizados sobre cubrición. Sistema de barniz: barniz de efecto cromo 2K con bajo contenido de sólidos (folleto  
“Metalure”, Empresa Eckart)*

Muestra	Brillo		Índice de cambio de DuPont	Pigmentación (con respecto a formulación)	Grosor de capa
	60°	20°			
Ejemplo de acuerdo con la invención 1	84	29	24,0	1,8%	4-6 µm
Metalure L 55700 (Ejemplo comparativo 4)	128	57	24,6	1,5%	2-3 µm
VP 53534 (Ejemplo comparativo 7)	74,4	25	24,5	4%	6-8 µm

40 *Ejemplos para la pasivación de los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención*

Ejemplo 9

*Aluminio recubierto con SiO<sub>2</sub>*

45 55,1 g de una pasta con pigmentos de aluminio de acuerdo con el ejemplo 1 (corresponde a 38,5 g de Al) se dispersan en 375 ml de isopropanol y se llevan a temperatura de ebullición. Se añaden 13,35 g de tetraetoxilisano. A continuación se añade a lo largo de un periodo de tiempo de 3 h una solución de 5,4 g de NH<sub>3</sub> al 25% en 9,3 g de agua. Despues de 3 h adicionales se enfriá a temperatura ambiente y la suspensión se filtra por aspiración por un embudo de tipo Büchner. A continuación, el producto se seca durante una noche en un horno de secado al vacío a 100°C.

50

Ejemplo 10

*Aluminio cromado*

55

18 g de una solución de ácido crómico se producen disolviendo 4,5 g de CrO<sub>3</sub> en 13,5 g de agua (completamente desalinizada).

En un reactor de 1 l se calientan 220 g de agua (completamente desalinizada) hasta 90°C. Con agitación intensa

60 (grupo de agitación; disco Stollen) se añaden en primer lugar 21 g de butilglicol y a continuación 125 g del pigmento de aluminio descrito en el ejemplo 1 en forma de una pasta de gasolina de ensayo con una fracción de sólidos del 70%. Pocos minutos después se produce la adición de la solución de ácido crómico a una temperatura de reacción de 80°C. Se deja que la reacción avance con agitación intensa de la mezcla durante 50 min adicionales. Despues se deja enfriar durante 30 min y se decanta en un vaso de precipitados la mezcla de reacción varias veces con respectivamente 250 ml de una solución al 5% de VE-H<sub>2</sub>O/butilglicol hasta que ya no haya ninguna coloración amarilla de la solución restante. A continuación se filtra el producto por un filtro de aspiración y se lava con mucha agua (aproximadamente 3 l).

# ES 2 335 007 T3

## *Ensayo de formación de gas*

8,6 g de Al se incluyen en forma de una pasta a 315 g de barniz mixto al agua incoloro (ZW42-1100, Empresa BASF Würzburg) y se lleva con dimetanoletanolamina hasta pH 8,2. De este barniz se introducen 300 g en un frasco de lavado de gas y el mismo se cierra con un contador de burbujas de gas de cámara doble. La cantidad de gas se puede leer mediante la cantidad de agua desplazada en la cámara inferior del contador de burbujas de gas. El frasco de lavado de gas se atempera en un baño de agua a 40°C y se realiza el ensayo a lo largo de 30 días. Se considera superado cuando después de 7 d no se desarrollan más de 4 y después de 30 días, no más de 20 ml de hidrógeno.

10

TABLA 4

*Resultados de ensayo de formación de gas de pigmentos de aluminio delgados recubiertos*

15

Muestra	Formación de gas después de 7 d	Formación de gas después de 30 d
Ejemplo 9	2 ml	8 ml
Ejemplo 10	1 ml	5 ml
Ejemplo comparativo 11 (pigmento no recubierto de acuerdo con el Ejemplo 1)	< 3 h !!	--
d: días		

20

25

30

De la Tabla 4 se puede deducir que los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención se pueden estabilizar de forma excelente con respecto a corrosión.

35

El método de acuerdo con la invención posibilita la producción de pigmentos de aluminio, que se aproximan en sus propiedades físicas mucho a los pigmentos de PVD, sin embargo, que se pueden producir de una forma considerablemente más sencilla. Con respecto a los pigmentos de aluminio convencionales, los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención, particularmente con respecto a la capacidad de cubrición y el brillo, presentan propiedades claramente mejoradas. Finalmente, los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención no presentan la tendencia a aglomeración no ventajosa en los pigmentos de PVD. Los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención, por tanto, se pueden concentrar claramente más en preparaciones que se añaden, a modo de ejemplo, a sistemas de barniz, colores de impresión o cosméticos. Esto simplifica considerablemente el manejo.

45

Los pigmentos de aluminio de acuerdo con la invención, por tanto, aúnan las propiedades ventajosas de pigmentos de aluminio convencionales, particularmente la capacidad de producción y capacidad de manejo sencillas, y de pigmentos de PVD, particularmente la elevada capacidad de cubrición, las altas propiedades de brillo y un aspecto intensamente metálico.

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Pigmentos de aluminio, que están cubiertos al menos parcialmente con lubricante,

5 **caracterizados** por que

los pigmentos de aluminio presentan

10 a) un valor de dispersión con agua entre 40.000 y 130.000 cm<sup>2</sup>/g,

15 b) un grosor medio h inferior a de 100 a 30 nm calculado a partir del valor de dispersión con agua así como por recuento de grosores con microscopía electrónica de barrido del valor  $h_{50}$  de la distribución continua de suma,

20 c) una anchura relativa determinada por recuento de grosores con microscopía electrónica de barrido de la distribución de grosores  $\Delta h$ , que se calcula mediante la curva continua de suma correspondiente de las

25 frecuencias relativas de acuerdo con la fórmula  $\Delta h = 100 \times \frac{h_{50} - h_{10}}{h_{50}}$  del 70% al 140%,

d) un factor de forma  $d_{50}/h$  superior a 200, donde el valor  $d_{50}$  se corresponde al 50% de la curva de distribución de suma continua de la extensión longitudinal d, medida y evaluada en forma de una distribución de volumen de bolas equivalentes.

30 e) un valor de rugosidad, que se calcula a partir de la superficie específica, que se mide de acuerdo con el método BET, y el valor de dispersión de acuerdo con la siguiente fórmula

$$\text{Valor BET}/(2 \times \text{valor de dispersión}), \text{ de } 0,30 \text{ a } 0,9.$$

35 2. Pigmentos de aluminio de acuerdo con la reivindicación 1,

**caracterizados** por que

40 los pigmentos de aluminio presentan una anchura relativa determinada por recuento de grosores con microscopía electrónica de barrido de la distribución de grosores  $\Delta h$ , que se calcula mediante la curva continua de suma correspondiente de las frecuencias relativas de acuerdo con la fórmula  $\Delta h = 100 \times \frac{h_{50} - h_{10}}{h_{50}}$ .

45 3. Pigmentos de aluminio de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,

**caracterizados** por que

50 los pigmentos de aluminio presentan un factor de forma  $d_{50}/h$  superior a 220.

55 4. Pigmentos de aluminio de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,

**caracterizados** por que

los pigmentos de aluminio presentan un valor de rugosidad, que se calcula a partir de la superficie específica, que se mide de acuerdo con el método BET, y el valor de dispersión de acuerdo con la siguiente fórmula Valor BET/2 x valor de dispersión, de 0,35 a 0,9.

60 5. Pigmentos de aluminio de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,

**caracterizados** por que

los pigmentos de aluminio están cubiertos al menos parcialmente con ácidos grasos como lubricante.

65 6. Pigmentos de aluminio de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,

**caracterizados** por que

los pigmentos de aluminio están cubiertos al menos parcialmente con ácido esteárico como lubricante.

# ES 2 335 007 T3

7. Pigmentos de aluminio de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5,

**caracterizados** por que

5 los pigmentos de aluminio están cubiertos al menos parcialmente con ácido oleico como lubricante.

8. Pigmentos de aluminio de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5,

10 **caracterizados** por que

los pigmentos de aluminio están cubiertos al menos parcialmente con una mezcla de ácido esteárico y ácido oleico como lubricante.

15 9. Pigmentos de aluminio de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5,

**caracterizados** por que

20 los pigmentos de aluminio están cubiertos al menos parcialmente con ácidos fosfónicos, ésteres de ácido fosfórico o una mezcla de los mismos como lubricante.

25 10. Pigmentos de aluminio de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,

**caracterizados** por que

30 los pigmentos de aluminio están cubiertos con una capa inhibidora de pasivación o de protección contra la corrosión.

35 11. Pigmentos de aluminio de acuerdo con la reivindicación 10,

**caracterizados** por que

40 la capa inhibidora de pasivación comprende ácidos fosfónicos orgánicos y/o ésteres de ácido fosfórico inhibidores de la corrosión, silanos funcionalizados orgánicamente, aminas alifáticas o cílicas, compuestos nitro alifáticos o aromáticos, heterociclos que contienen oxígeno, azufre y/o nitrógeno, compuestos de azufre y/o nitrógeno de cetonas superiores, aldehídos y alcoholes, tioles,  $\beta$ -cetoésteres,  $\beta$ -dicetonas o mezclas de los mismos.

45 12. Pigmentos de aluminio de acuerdo con la reivindicación 10,

**caracterizados** por que

50 la capa de protección contra la corrosión de pasivación comprende óxido de silicio, óxido de circonio, óxido de aluminio, óxido de cromo, resinas de plástico polimerizadas, óxidos de vanadio, óxidos y/o peróxidos de molibdeno, fosfatos, fosfitos, boratos o mezclas de los mismos.

55 13. Pigmento de aluminio de acuerdo con la reivindicación 10,

**caracterizado** por que

60 la capa de protección contra la corrosión de pasivación comprende dióxido de silicio, donde la superficie de dióxido de silicio está cubierta preferiblemente con silanos.

65 14. Pigmentos de aluminio de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9,

**caracterizados** por que

los pigmentos de aluminio se oxidan en química húmeda por agua y los pigmentos de aluminio presentan un aspecto con color.

# ES 2 335 007 T3

15. Pigmentos de aluminio de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,  
**caracterizados** por que

5 los pigmentos de aluminio están presentes como polvo, preferiblemente polvo antipolvo, o en forma compactada, preferiblemente como pasta, granulado o pastillas.

10 16. Método para la producción de pigmentos de aluminio de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15 que comprende la siguiente etapa:

15 a) molienda de partículas de aluminio con un diámetro medio inferior a  $10 \mu\text{m}$  con uso de un mecanismo de molienda, donde el mecanismo de molienda es un molino de bolas o un molino de cazo, en presencia de disolvente y lubricantes y bolas de molienda, que presentan un peso individual de 2 a 13 mg, a lo largo de un periodo de tiempo de 15 a 72 horas a pigmentos de aluminio, donde la velocidad de rotación del mecanismo de molienda comprende del 50 al 62% del número de revoluciones crítico  $n_{\text{crit}}$ .

20 17. Método de acuerdo con la reivindicación 16,

25 **caracterizado** por que

los cuerpos de molienda presentan un peso individual de 5,0 a 12 mg.

30 18. Método de acuerdo con la reivindicación 16 ó 17,

35 **caracterizado** por que

los pigmentos de aluminio se someten en una etapa adicional b) a una clasificación por tamaño.

40 19. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 a 18,

35 **caracterizado** por que

los pigmentos de aluminio preparados en la etapa a) o b) se pasan a una forma compactada, preferiblemente, pasta, gránulo o pastillas.

45 20. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 a 18,

50 **caracterizado** por que

los pigmentos de aluminio preparados en la etapa a) o b) se transforman en un polvo de aluminio, preferiblemente un polvo de aluminio antipolvo.

55 21. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 a 20,

50 **caracterizado** por que

como disolvente se usan disolventes orgánicos, preferiblemente gasolina de ensayo, disolvente nafta, isopropanol, alcoholes, cetonas o mezclas de los mismos.

60 22. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 a 21,

65 **caracterizado** por que

como disolvente se usa agua y como lubricante, ácidos y/o ésteres fosfónicos orgánicos y/o ácidos y/o ésteres fosfóricos.

65 23. Uso de pigmentos de aluminio de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15 en recubrimientos, barnices, colores de impresión, barnices en polvo, plásticos, impresiones de seguridad, cerámicas y formulaciones cosméticas, preferiblemente laca de uñas.

# ES 2 335 007 T3

24. Uso de pigmentos de aluminio recubiertos de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 12, en barnices al agua y medios de recubrimiento para usos externos.

5

25. Laca de uñas,

**caracterizada** por que

10 la laca de uñas contiene pigmentos de aluminio de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15.

26. Barniz al agua,

15 **caracterizado** por que

el barniz al agua contiene pigmentos de aluminio de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 14.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Curvas continuas de suma de las distribuciones de grosor determinadas con MEB

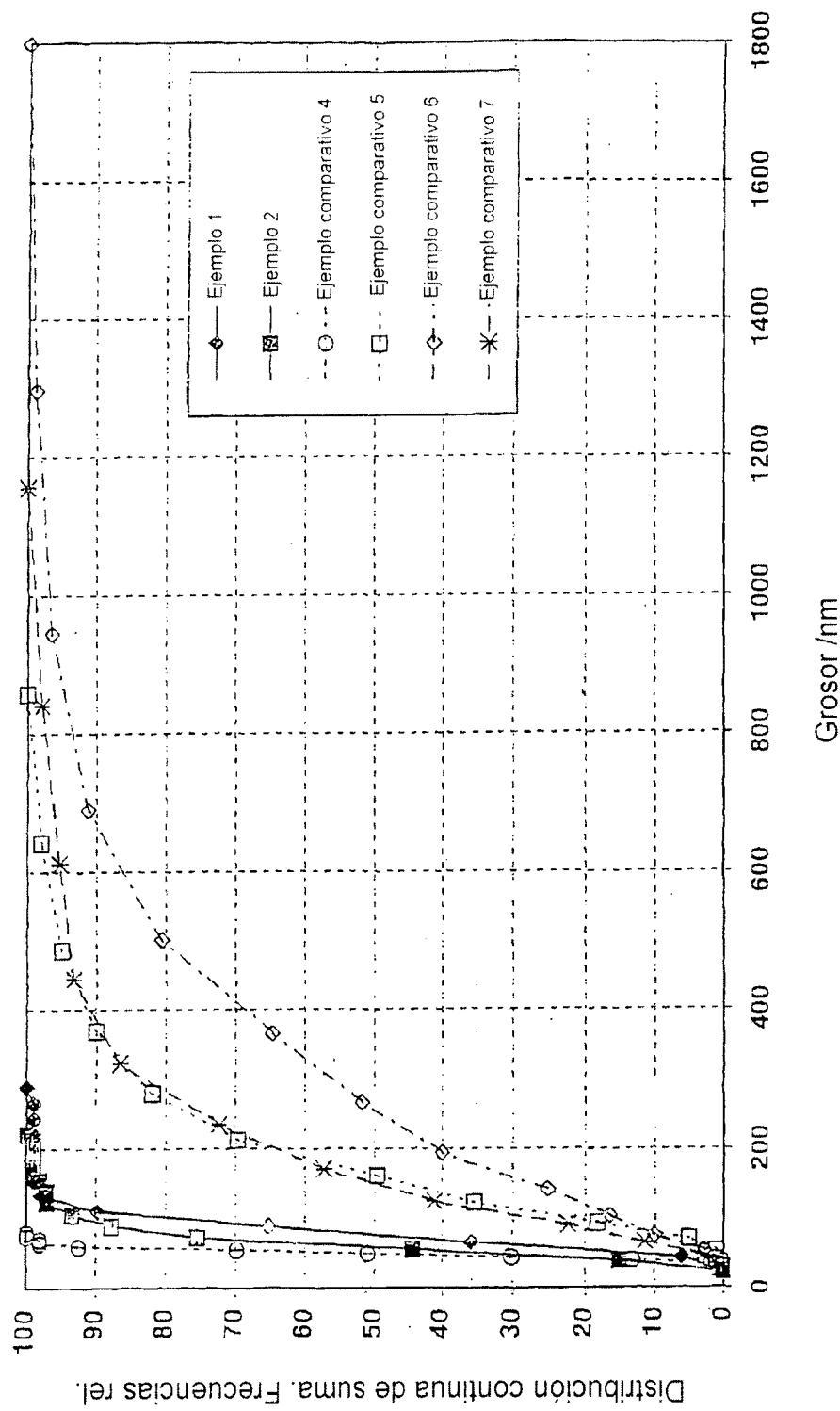


Fig. 1a

Curvas continuas de suma de las distribuciones de grosor determinadas con MEB  
Escala de grosores pequeña

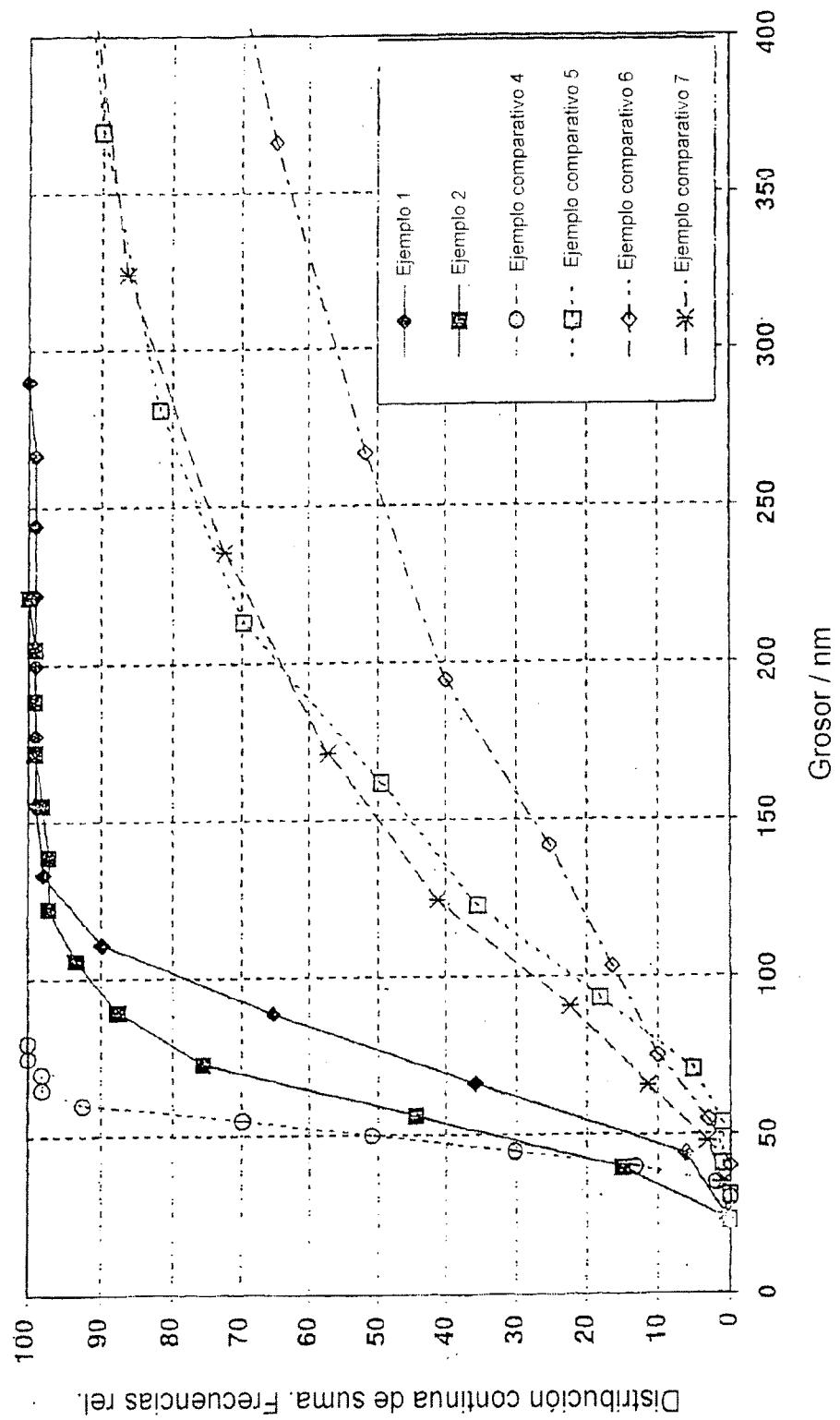


Fig. 1b

Capacidad de cubrición óptica a 100° en nitrobarniz con diferentes pigmentaciones

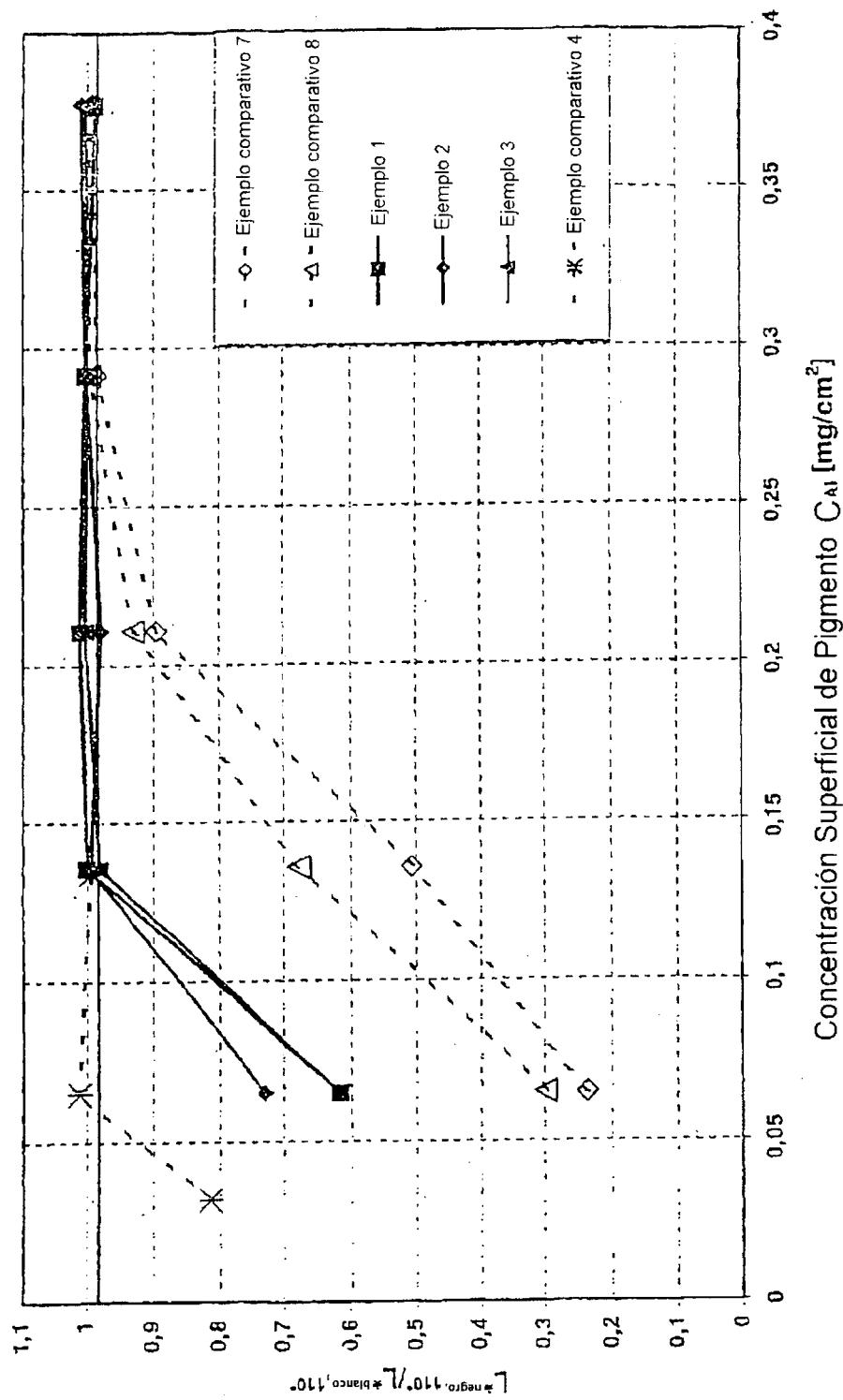


Fig. 2

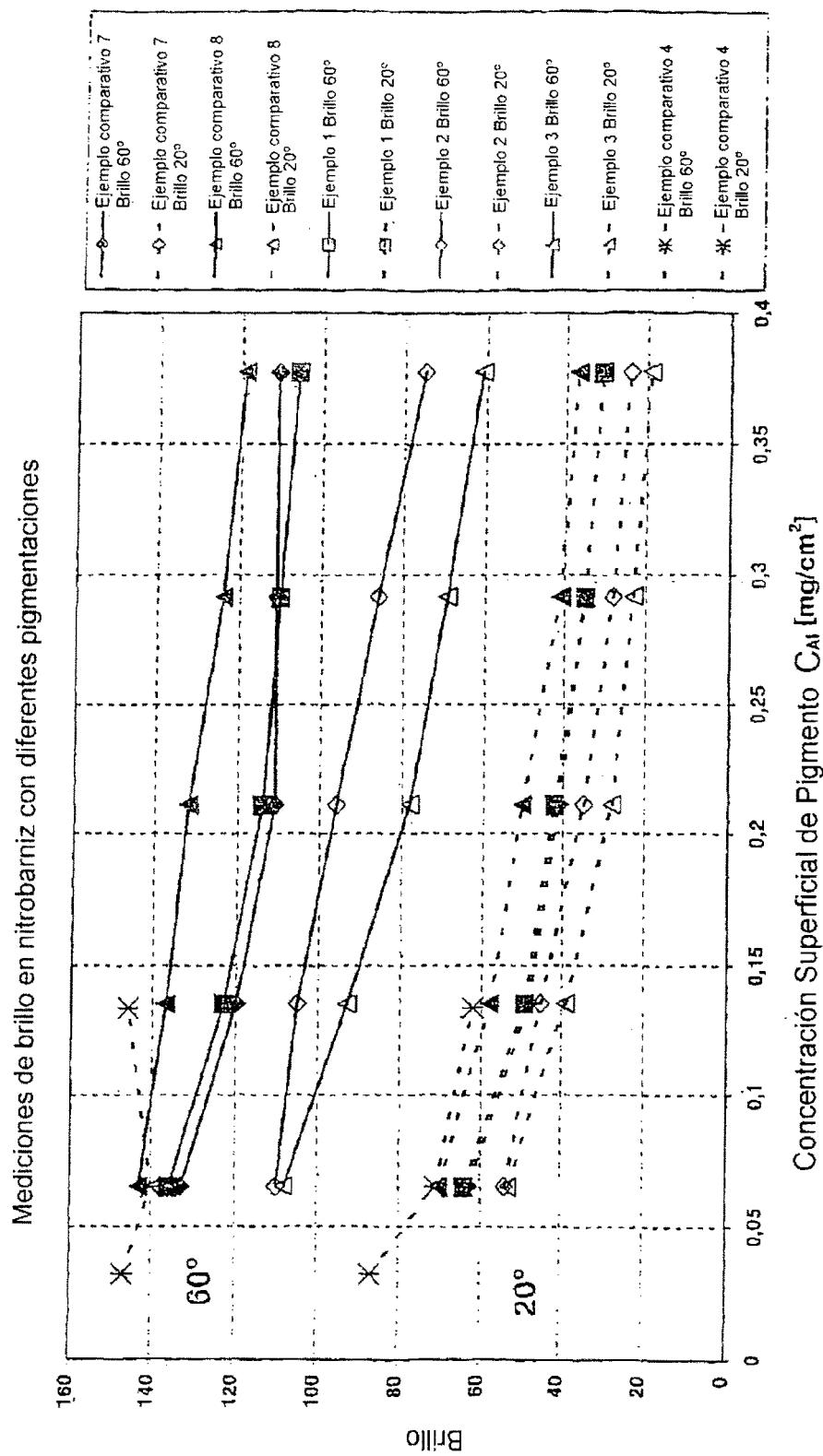


Fig. 3

Cambio DuPont en nitrobarniz con diferentes pigmentaciones

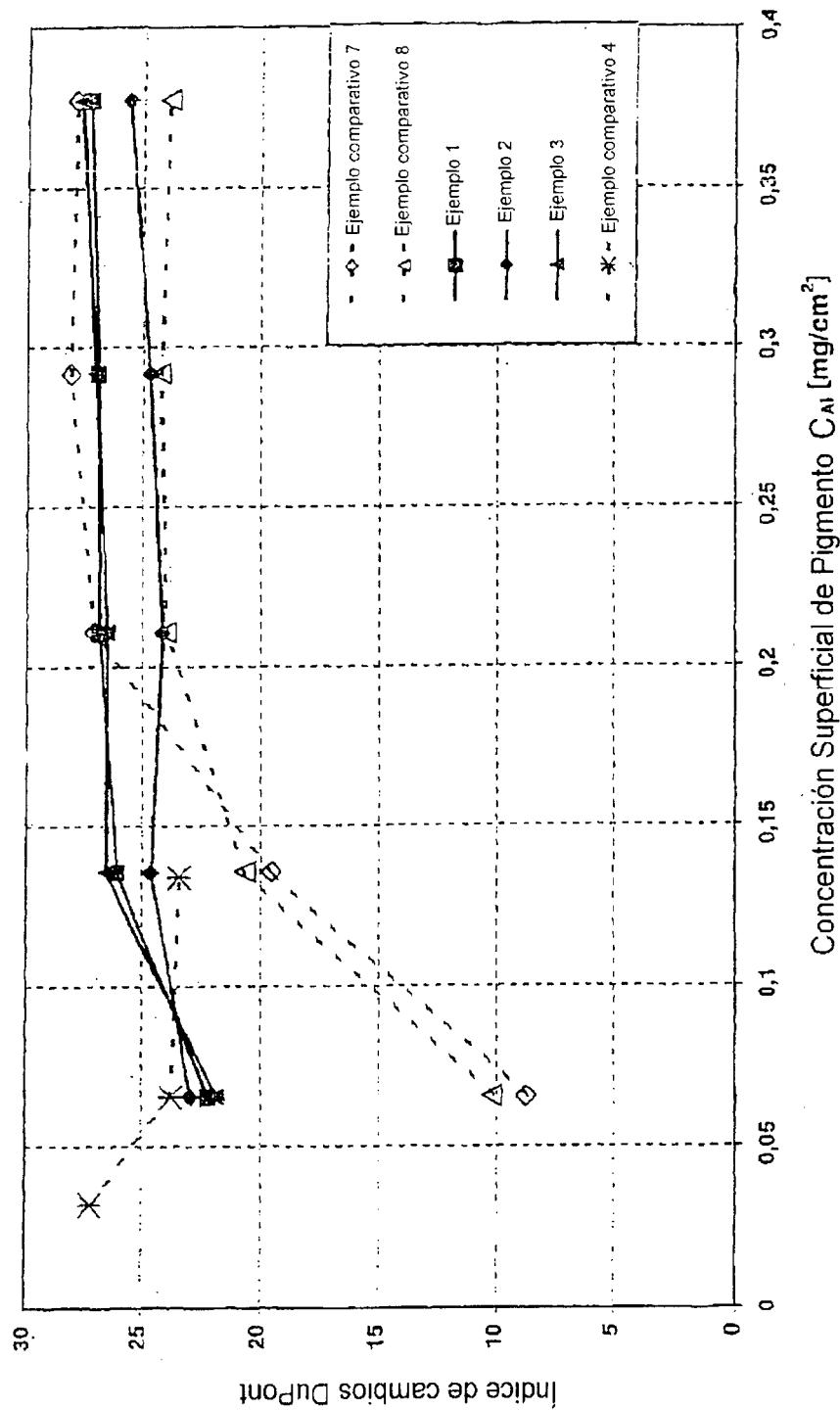


Fig. 4

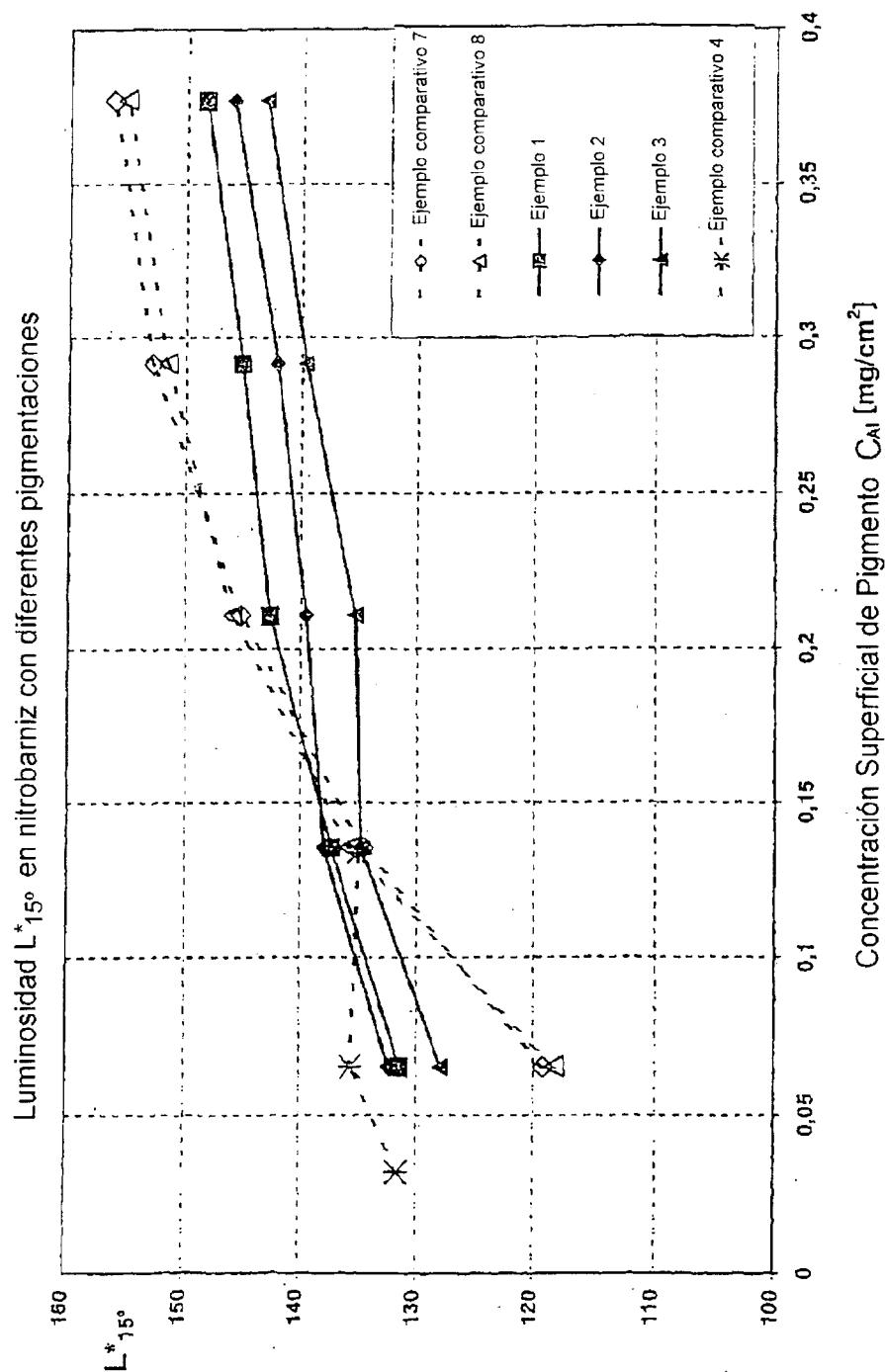


Fig. 5