



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 314 666**

(51) Int. Cl.:
C09C 1/64 (2006.01)
C09D 5/38 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **05750476 .3**
(96) Fecha de presentación : **01.06.2005**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1756234**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **28.02.2007**

(54) Título: **Composición de recubrimiento acuosa con pigmentos de aluminio estables a la corrosión delgados cubrientes, método para su producción y uso de los mismos.**

(30) Prioridad: **01.06.2004 DE 10 2004 026 955**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2009

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2009

(73) Titular/es: **Eckart GmbH**
Kaiserstrasse 30
90763 Fürth, DE

(72) Inventor/es: **Maul, Robert y**
Trummer, Stefan

(74) Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro María**

ES 2 314 666 T3

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

Composición de recubrimiento acuosa con pigmentos de aluminio estables a la corrosión delgados cubrientes, método para su producción y uso de los mismos.

La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento acuosa, que contiene pigmentos de aluminio provistos de una capa inorgánica de protección contra corrosión. Adicionalmente, la invención se refiere a un método para la producción de una composición de recubrimiento de este tipo y al uso de la composición de recubrimiento así como a los objetos recubiertos con la composición de recubrimiento.

Las composiciones de recubrimiento acuosas con efecto metálico se conocen desde hace muchos años. El efecto metálico se produce por pigmentos metálicos con forma de plaquitas. A los pigmentos de aluminio sensibles a corrosión se tiene que proporcionar en composiciones de recubrimiento acuosas un recubrimiento protector para evitar una oxidación de los pigmentos de aluminio con formación de hidrógeno.

Una propiedad importante de recubrimientos metálicos es el gran brillo. El brillo también es, entre otras cosas, 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 el ángulo de incidencia o reflexión de 20° y superficies de brillo medio a 60°. Es una condición para un buen brillo de recubrimientos metálicos también una orientación paralela al plano lo mejor posible de los pigmentos con forma de aluminio en el medio de uso.

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 por la molienda de trituración, por una forma relativamente redonda y una superficie relativamente lisa.

Una composición de recubrimiento, que contiene pigmentos de aluminio de dólar de plata se describe, a modo de ejemplo, en el documento DE 101 00 195 A1. En este caso, en la composición de recubrimiento hay una mezcla neutralizante de al menos dos ácidos grasos. Esta composición de recubrimiento debe presentar después de la aplicación una tendencia claramente menor a la formación de "nubes".

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 m²/g, un valor de rugosidad de 2,0 e inferior y un factor de forma d₅₀/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. Sin embargo, en este caso no se describe ninguna composición de recubrimiento acuosa.

El documento EP 1 621 586 A describe pigmentos de aluminio con forma de plaquitas, que se obtienen por molienda de polvo de aluminio en un disolvente orgánico con un grosor promedio en el intervalo de 25 a 80 nm. Estas plaquitas de aluminio muy delgadas, ultrafinas se utilizan en una composición de tinta de impresión, que consiste en, entre otras cosas, un disolvente y un vehículo. Con el uso de agua como disolvente, el pigmento se tiene que recubrir con una resina o con un compuesto de ácido fosfórico.

El documento EP 305560 A describe pigmentos de aluminio, cuya capa de protección contra corrosión consiste en una mezcla de iones fosfato y vanadato. El pigmento de aluminio se sumerge en una solución muy diluida de iones fosfato y vanadato o se pulveriza con esta solución, de tal forma que se obtienen pigmentos de aluminio protegidos contra corrosión con una película de fosfato-vanadato muy delgada.

En el documento WO 01/81483 A1 se describe una preparación de pigmento, que contiene pigmentos de aluminio revestidos de una matriz de silicio-oxígeno y un vehículo que contiene grupos carboxilo con un índice de acidez de 10 a 100 mg de KOH/g. Los pigmentos de aluminio usados en este documento no se describen con respecto a su característica de grosor. Sin embargo, en aquel momento se disponía en el mercado de pigmentos con grosores de capa por encima de 300 nm.

En pigmentos de PVD se producen pigmentos de aluminio extremadamente delgados (grosores: de 20 a 50 nm). La distribución de grosor de estos pigmentos es extremadamente baja. En este método se aplica por vaporización aluminio con vacío ultraalto sobre una lámina de soporte provista de una película de desprendimiento ("relese-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 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.

ES 2 314 666 T3

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

5 Las composiciones de recubrimiento, que contienen pigmentos de PVD en forma pasivada, posibilitan recubrimientos con un mayor brillo y el aspecto que se puede percibir visualmente de una película metálica cerrada. Sin embargo, tales composiciones de recubrimiento son también correspondientemente caras debido a los pigmentos de PVD caros.

10 Adicionalmente es desventajoso que la película de desprendimiento no se pueda retirar completamente de las partículas de pigmento. Esta película polimérica que se adhiere, sin embargo, puede conducir a desventajas. Esto se manifiesta, a modo de ejemplo, en la configuración de glomérulos, que eliminan completamente el efecto decorativo deseado. Tales glomérulos conducen a formación de máculas y aumentan la tendencia a la formación de nubes.

15 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 en el documento DE 196 35 085 para hacer que sean resistentes a corrosión.

20 Una desventaja adicional de tales pigmentos de PVD es su manejo difícil en composiciones de recubrimiento acuosas. Debido a su superficie específica extremadamente alta y lisa, la tendencia a aglomeración es muy fuerte. Adicionalmente, las composiciones de recubrimiento que contienen estos pigmentos son relativamente difíciles de aplicar. Los barnizados de automóviles que tienen un aspecto uniforme se consiguen, a modo de ejemplo, solamente mediante barnizados manuales en muchas etapas de barnizado de capa delgada. Un comportamiento de aplicación sensible de este tipo impide una automatización, como es habitual para composiciones de recubrimiento con pigmentos de aluminio convencionales.

30 Las composiciones de finto acuosas, que contienen pigmentos producidos de forme Convencional, en forma de dólar de plata o “copo de avena”, en forma pasivada, son adecuados para producir recubrimientos metálicos. Los efectos que se pueden obtener de este modo presentan un brillo y cambio metálico determinado. Sin embargo, el aspecto que se puede percibir visualmente siempre es tal que se puede observar en el recubrimiento un determinado granulado. Además, debido al grosor de estos pigmentos convencionales (> 300 nm), las alturas de pigmentación se tienen que seleccionar relativamente altas para garantizar una cubrición completa. Además, muchas composiciones de recubrimiento acuosas con pigmentas de aluminio tienden después de la aplicación, particularmente después del pulverizado, a la formación de las denominadas “nubes”. Esto se percibe en la configuración de diferentes sombreados claros y oscuros en el barnizado y se manifiesta de forma particularmente perjudicial sobre la formación del efecto del barniz de efecto.

Tales formaciones de nubes son particularmente molestas cuando el propio recubrimiento metálico ya transmite una impresión de calidad extremadamente alta, es decir, conlleva un brillo y cambio alto.

40 La formación de nubes se produce por una orientación irregular de los pigmentas de aluminio, particularmente por pigmentos de aluminio situados prácticamente de forma vertical en el revestimiento.

45 Por lo tanto, es objetivo de la presente invención proporcionar una composición de recubrimiento acuosa que posibilite producir revestimientos metálicos con un gran brillo y el aspecto de una película metálica líquida esencialmente sin estructura, cerrada, con alturas de pigmentación bajas de pigmentos metálicos. Adicionalmente, el revestimiento metálico debe presentar una menor formación de nubes y una resistencia a agentes químicos mejorada con respecto al estado de la técnica en revestimientos monocapa.

50 Un objetivo adicional de la invención es proporcionar una composición de recubrimiento acuosa que contenga pigmentos metálicos que se puedan producir en un método más económico en comparación con el método de producción de PVD complejo. Por lo demás, la composición de recubrimiento acuosa se tiene que poder aplicar de forma más sencilla que una composición de recubrimiento acuosa que contiene pigmentos de PVD.

55 El objetivo se resuelve por la proporción de una composición de recubrimiento acuosa, que contiene al menos un agente formador de película compatible con agua y pigmentos de aluminio provistos de al menos una capa inorgánica de protección contra corrosión, donde el grosor de los pigmentos de aluminio provistos de al menos una capa inorgánica de protección contra corrosión comprende como promedio 50-90 nm, donde la capa inorgánica de protección contra corrosión es una capa de SiO₂ con un grosor de capa de 3-20 nm.

60 Se indican perfeccionamientos preferidos de la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención en las reivindicaciones dependientes 2 a 16.

65 El objetivo en el que se basa la invención se resuelve además por un método de acuerdo con la reivindicación 17 para la producción de una composición de recubrimiento, que comprende las siguientes etapas:

- (a) deformación de partículas de aluminio usando un mecanismo de molienda en presencia de fase líquida y lubricantes así como cuerpos de molienda, donde los cuerpos de molienda presentan un peso individual de 2 a 13 mg, a lo largo de un intervalo temporal de al menos 15 horas hasta pigmentos de aluminio,

ES 2 314 666 T3

(b) recubrimiento por química húmeda de los pigmentos de aluminio producidos en la etapa (a) con al menos una capa de SiO_2 usando un método de sol-gel,

(c) mezclado de los pigmentos de aluminio recubiertos en la etapa (b) con al menos un agente formador de película y una fase líquida proporcionando la composición de recubrimiento.

Se indican perfeccionamientos preferidos del método de acuerdo con la invención en las reivindicaciones dependientes 18 a 23.

El objetivo en el que se basa la invención se resuelve además por el uso de la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención en recubrimientos de alto brillo como barnices de automóviles, barnizados de reparación, barnizados industriales, barnizados de plásticos, madera o vidrio.

El objetivo se resuelve adicionalmente por un objeto recubierto con la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención. Los pigmentos de aluminio usados en la invención no son pigmentos de PVD, es decir, no son pigmentos de aluminio producidos por un método de PVD (método de Physical Vapour Deposition), sino pigmentos de aluminio producidos por deformación mecánica.

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 capas de barniz de tono lleno, de un efecto de luminosidad que depende del ángulo de observación y/o incidencia, que también se denomina “cambio”. Un buen cambio se ve influido por muchas propiedades de los pigmentos: su orientación, su tamaño y su distribución de tamaño, su textura de superficie (rugosidad) y la textura de cantos desempeñan un papel importante.

La fuerza motriz para una orientación paralela al plano de los pigmentos metálicos, 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, es, 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.

Una orientación alterada de los pigmentos de aluminio en el revestimiento conduce a la formación de las denominadas “nubes”, es decir, a sombreados claro-oscuros molestos.

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 brillo y cambio. Además, se mejora claramente la capacidad de cubrición.

Los barnices al agua están cada vez más generalizados en el mercado como sistemas respetuosos con el medio ambiente. Los pigmentos de aluminio tienen que estar provistos en los mismos de una capa de protección de pasivación. De lo contrario, la reacción con agua conduce a la oxidación del pigmento y, por tanto, a la pérdida que acompañan a esto de las propiedades de efecto, así como a la formación de hidrógeno (formación de gas). Esto es peligroso incluso por motivos de técnica de seguridad.

Se conocen diferentes métodos para la pasivación de pigmentos de aluminio. Los más eficaces son el cromado (documento EP 0 259 592) y un recubrimiento de SiO_2 (documentos US 2.885.366, US 3.954.496, EP 0 678 561, DE 195 01 307, EP 0 708 155).

En otros métodos, los pigmentos de aluminio se tratan con compuestos de vanadio (documento EP 0 104 075) o de molibdeno (documentos US 5.480.481 y EP 0 583 919) o su combinación (documento US 4.693.469). Se ha observado que recubrimientos con resinas de plástico (documento EP 0 477 433) son menos eficaces. También el tratamiento con compuestos organofosfóricos como ácidos fosfónicos o ácidos fosfóricos (documento US 4.808.231) o fosfitos (documento US 5.215.579) y sus ésteres es bastante menos eficaz. De este modo se obtienen estabilidades a formación de gases en sistemas de barniz al agua relativamente débiles, sin embargo, no en sistemas muy agresivos.

Con el uso de pigmentos de aluminio pasivados de este modo en composiciones de recubrimiento acuosas, sin embargo, no solamente la estabilidad a formación de gases desempeña un papel. La superficie del pigmento también se tiene que poder humectar después de la pasivación bien con el vehículo y el disolvente de la composición de recubrimiento.

La estabilidad frente a corrosión de los pigmentos de aluminio pasivados desempeña en primer lugar solamente un papel con respecto a la estabilidad contra formación de gases en la composición de recubrimiento acuosa. En muchas aplicaciones como, a modo de ejemplo, en el segmento del mercado más amplio, el barniz de automóviles, al objeto recubierto se proporciona una capa de barniz transparente adicional. Ésta sirve debido a su efecto de barrera para una protección contra corrosión suficiente de los pigmentos de aluminio dentro de la capa de barniz base.

Sin embargo, una composición de recubrimiento acuosa, que también en un recubrimiento monocapa sin barniz transparente adicional proporciona una protección contra corrosión para los pigmentos de aluminio, es de interés creciente. Se tienen que mencionar como campos de uso la electrónica de consumidores, recubrimientos de móviles y la industria automovilística.

En la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención, la capa inorgánica de protección contra corrosión de pasivación del pigmento de aluminio contiene dióxido de silicio.

La cantidad de la capa de protección contra corrosión comprende preferiblemente menos del 20% en peso con respecto al peso total de los pigmentos de aluminio provistos de la capa de protección contra corrosión. Para conseguir una pasivación suficiente de los pigmentos de aluminio es suficiente una capa de protección contra corrosión. Sin embargo, evidentemente también se puede aplicar más de una capa de protección contra corrosión sobre los pigmentos de aluminio, a modo de ejemplo, dos o tres. Sin embargo, para no aumentar de forma innecesaria el grosor medio de los pigmentos de aluminio, se aplica preferiblemente solamente una capa de protección contra corrosión.

Se prefiere en este caso una capa de protección contra corrosión de dióxido de silicio, que se aplica de acuerdo con el método de sol-gel sobre los pigmentos de aluminio. Se prefiere adicionalmente que la superficie de dióxido de silicio esté revestida de silanos organofuncionales. Una modificación de superficie con silanos organofuncionales proporciona al pigmento de efecto propiedades de humectación buenas y controlables con respecto al vehículo.

De este modo, la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención permite la introducción o inclusión de los pigmentos de aluminio extremadamente delgados en una capa de barniz o de color. Además de la capa de protección contra corrosión que envuelve los pigmentos de aluminio, por la inclusión en la capa de barniz o de color se consigue una protección contra corrosión adicional de los pigmentos de aluminio. Los grupos organofuncionales aplicados sobre la superficie de la capa de protección de SiO_2 , de hecho, permiten una transformación con componentes de vehículo y conducen a una unión covalente de los pigmentos de aluminio en la capa de barniz o de color. Debido a la fijación química en la capa de barniz o de color ya no se requiere aplicar una capa de protección adicional, a modo de ejemplo, una capa de barniz transparente.

Además de esto se ha observado de forma sorprendente que la capa de barniz o color producida con el uso del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención, incluso sin capa de barniz transparente posterior, presenta un brillo extraordinario y una resistencia contra agentes químicos excelente. En barnizados convencionales se tiene que aplicar sobre el barniz base que contiene pigmento de forma forzosa una capa de barniz transparente para obtener el brillo deseado.

La cantidad de SiO_2 que se usa para una envoltura completa del pigmento de aluminio, para conseguir estabilidad contra formación de gases, debe ser lo más baja posible. Cantidades altas de SiO_2 disminuyen la capacidad de cubrición del pigmento de efecto y pueden influir negativamente en las propiedades ópticas.

La cantidad de SiO_2 de los pigmentos de aluminio recubiertos para las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención se sitúa preferiblemente en un intervalo del 2 al 20% en peso, preferiblemente del 3 al 15% en peso y mucho más preferiblemente del 4 al 10% en peso, respectivamente en relación al peso de todo el pigmento de efecto en forma seca.

Dependiendo de la superficie específica del pigmento de aluminio se obtienen para estos contenidos de SiO_2 habitualmente grosores de la capa de SiO_2 de 3 a 20 nm.

Para conseguir recubrimientos de alto brillo con el efecto óptico de una película metálica líquida cerrada, esencialmente sin estructura, preferiblemente sin estructura, es indispensable usar pigmentos de aluminio muy delgados. El grosor de capa medio de los pigmentos de aluminio provistos de una capa inorgánica de protección contra corrosión en la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención comprende como promedio de 50 a 90 nm, más preferiblemente de 60 a 90 nm, aún más preferiblemente de 70 a 90 nm y mucho más preferiblemente de 75 a 90 nm.

Por debajo de 50 nm de grosor total, los pigmentos de aluminio son tan delgados que ya pueden perder su opacidad óptica, es decir, su capacidad de cubrición disminuye de forma considerable. Por encima de un grosor de capa total de 160 nm, las propiedades ópticas deseadas ya no se consiguen.

Se tiene que tener en cuenta que el grosor de capa de la capa de protección entra dos veces en el grosor de capa total del pigmento. De este modo, por ejemplo, con un grosor de capa de SiO_2 de 20 nm y un grosor de capa total del pigmento recubierto de 160 nm, el grosor de capa del pigmento de aluminio puro comprende 120 nm.

El grosor de capa de los pigmentos de aluminio sin capa contra corrosión inorgánica aplicada se sitúa preferiblemente en un intervalo de 30 nm a 154 nm, más preferiblemente de 50 nm a 140 nm, mucho más preferiblemente de 60 nm a 120 nm. Se ha observado que es muy adecuado un grosor de capa de 70 a 100 nm.

Se sospecha que el efecto óptico de una película metálica cerrada, que provoca el aspecto visual de una película metálica esencialmente sin estructura, preferiblemente sin estructura, se basa en que los pigmentos de efecto se apilan entre sí después de la aplicación de la forma más estrecha. Debido a su delgadez se pueden apilar entre sí de

ES 2 314 666 T3

forma buena sin que se produzcan problemas como turbidez de brillo (haze). Un comportamiento de este tipo se conoce a partir de pigmentos de aluminio producidos por métodos de PVD, muy delgados. Tales pigmentos se arriman completamente a su fondo.

5 Sorprendentemente se mostró un comportamiento marcado de forma similar incluso en pigmentos de aluminio producidos por deformación mecánica, laminados de manera muy delgada, a los que se proporcionó a continuación una capa inorgánica de protección contra corrosión.

10 Esto es completamente inesperado, ya que se conoce, a modo de ejemplo, a partir de A. Kiehl y K. Greiwe, "Encapsulated Aluminium Pigments", Progress in Organic Coatings 37 (1999), pag. 179, que las capas de SiO₂ inorgánicas proporcionan debido a su dureza y resistencia a los pigmentos de aluminio una elevada resistencia a cizalla. De este modo sería de esperar que la flexibilidad de los pigmentos de aluminio se viera perjudicada de tal forma que ya no fuera posible un "arrimado" de pigmentos de aluminio recubiertos con SiO₂ entre sí. Sorprendentemente, tampoco por el aumento no despreciable del grosor de capa total del pigmento por la capa inorgánica de protección contra corrosión, dentro de los límites indicados, no se perjudica o no se perjudica considerablemente el efecto óptico.

15 Como capa inorgánica de protección contra corrosión se usa además preferiblemente una capa mixta de óxido de aluminio y de cromo. Esta capa mixta se conforma de acuerdo con un proceso conocido como método de cromado y representa una protección contra corrosión extraordinariamente eficaz. La producción de tales pigmentos se describe en el documento EP 0 259 592, que se incluye en este documento como referencia.

20 En un perfeccionamiento preferido de acuerdo con la invención, el pigmento de aluminio se somete después de la deformación a una oxidación de química húmeda. Ésta se describe en sí en el documento EP 0 848 735, que se incluye en ese documento como referencia. Por la oxidación se forma una capa de óxido/hidróxido de aluminio, que proporciona al pigmento propiedades de pasivación. Además, este tratamiento de los copos de aluminio conduce a una coloración en el intervalo de color amarillento-dorado.

25 La determinación del grosor de capa promedio de pigmentos de aluminio recubiertos, que son parte de una composición de recubrimiento, se puede realizar mediante dos métodos. En este documento se tiene que mencionar por un lado el método de valor de dispersión y, por otro lado, la determinación de grosor por imágenes con microscopio electrónico de barrido mediante secciones micrográficas de aplicaciones de pulverización de la composición de recubrimiento. En este último método también se puede diferenciar, con una preparación de sección micrográfica adecuada, el grosor de capa del núcleo de aluminio y de la capa de protección contra corrosión. Durante la preparación de las muestras se tiene en cuenta una orientación paralela lo más uniforme posible de los pigmentos entre sí para evitar un error significativo en la medición del grosor del pigmento.

30 El método de valor de dispersión se conoce desde hace tiempo para la determinación del grosor de pigmentos de aluminio. La DIN 55923 indica una directriz para la medición del grado de cubrición con agua (dispersión) de pigmentos de tipo "leafing". Su uso presupone que los pigmentos de aluminio se aíslan considerablemente en la composición de recubrimiento. Para esto, la composición de recubrimiento se mezcla con un disolvente orgánico como, a modo de ejemplo, acetona o acetato de etilo en una proporción de cantidades de 1:1 y se somete a centrifugado (1000 rpm durante 5 min). Los pigmentos de aluminio sedimentan y se decanta el sobrenadante. Los pigmentos de aluminio sedimentados se redispersan en 10 veces el peso de disolvente, se vuelven a centrifugar y se decanta el sobrenadante. Este proceso se repite de 10 a 20 veces. Después, los pigmentos de aluminio están esencialmente separados del agente formador de película y otros componentes no volátiles de la composición de recubrimiento. A continuación se dispersan en una solución de ácido esteárico al 10% en gasolina de ensayo y se agitan durante 15 min. Después se separan de la solución por filtración y se secan. Por este procedimiento se adsorbe ácido esteárico sobre los pigmentos, lo que proporciona a los mismos propiedades de "leafing".

35 A continuación se pone un peso definido de pigmentos de aluminio tratados de este modo en un disolvente orgánico muy volátil sobre una superficie de agua en una cubeta. 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 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 cm²/g (o incluso en m²/g).

40 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.

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

$$65 \quad h = \frac{10^7 (\text{nm/cm})}{\rho (\text{g/cm}^3) * \text{Valor de dispersión (cm}^2/\text{g)}}$$

donde ρ es la densidad pura física del pigmento adsorbido con ácido esteárico. En este caso se mide habitualmente un valor de aproximadamente 2,5 g/cm³.

ES 2 314 666 T3

Con el uso de la microscopía electrónica de barrido para la determinación de grosor se produce en primer lugar una aplicación de la composición de recubrimiento y se endurece la misma. A continuación se fabrica una sección micrográfica, a modo de ejemplo, con un microtomo. La sección micrográfica se pule cuidadosamente. Como pulimento se usan, a modo de ejemplo, suspensiones de ácido octanofosfónico o partículas de SiO₂ a nanoescala.

A continuación se realizan imágenes de microscopía electrónica de la sección micrográfica. Para esto se deben recontar, para obtener números estadísticamente significativos, al menos 50, preferiblemente al menos 75 y mucho más preferiblemente al menos 100 partículas. Con una preparación adecuada de la sección se puede diferenciar debido al contraste los grosores de capa del núcleo de aluminio y de la capa de protección contra corrosión. Se puede realizar una corrección del ángulo acimutal, que se puede estimar, por norma, a simple vista. Con este método se determina además la distribución de proporciones de grosor.

La delgadez de los pigmentos de aluminio conduce a un factor de forma notablemente elevado. Los pigmentos de aluminio recubiertos con una capa de protección contra corrosión poseen un factor de forma, que se calcula a partir de la proporción de la extensión longitudinal media con respecto al grosor medio, de preferiblemente más de 120, más preferiblemente más de 160, particularmente preferiblemente más de 200 y aún más particularmente preferiblemente más de 220. La extensión longitudinal media es en este caso el valor de d_{50} de la distribución continua de suma, como se determina habitualmente por métodos de difracción con láser (difracción Fraunhofer).

Las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención se basan en composiciones de recubrimiento acuosas. Esto significa que como componente de disolvente está presente agua en una cantidad de preferiblemente el 50% al 98%, preferiblemente de 60 al 95% y particularmente preferiblemente del 70 al 90%. El resto puede consistir en los disolventes orgánicos más diversos. Son ejemplos de esto alcoholes como n-butanol, isopropanol, Dowanol PM, glicoles como butilglicol, butildiglicol, etildiglicol así como hidrocarburos como gasolina de ensayo o Solvent Naphtha así como compuesto heterocíclicos como n-metilpirrolidona.

Como componente formador de película se pueden considerar todos los vehículos habituales, compatibles con agua. Los vehículos se pueden endurecer físicamente, térmicamente o térmicamente en combinación con radiación electromagnética ("dual-Cure"). Los vehículos que pueden endurecer térmicamente pueden tener reticulación propia o extraña. Los vehículos autorreticulantes poseen los dos tipos de grupos reactivos complementarios necesarios para el endurecimiento. Los vehículos de reticulación extraña necesitan un endurecedor o reticulador.

Las temperaturas de secado al horno se sitúan preferiblemente en 60-190°C. Como vehículo pueden servir, a modo de ejemplo, los basados en poliuretanos, poliamidas, poliureas, resinas de melamina, poliimidas, poliacrilatos, poli-metacrilatos, resinas epoxi, poliéter o poliéster. También es posible el uso de combinaciones de estas funcionalidades como, por ejemplo, poliéster-poliuretanos o poliéster-poliéter-poliuretanos, poliéster-poliacrilato o poliácrlato-poliuretano.

Preferiblemente se usan vehículos que contienen grupos carboxilo y que presentan preferiblemente un índice de acidez de 10 a 100 mg de KOH/g de vehículo, particularmente preferiblemente de 40 a 80 mg de KOH/g de vehículo. Más preferiblemente, estos vehículos presentan pesos moleculares de 500 a 5000 g/mol.

La proporción de las cantidades en peso de pigmento de aluminio a agente formador de película comprende de 1:1 a 1:10, preferiblemente de 1:3 a 1:6 y particularmente preferiblemente de 1:4 a 1:5.

Con una proporción de las cantidades en peso de pigmento de aluminio a agente formador de película superior a 1:1, la composición de recubrimiento está sobrepigmentada, es decir, el efecto óptico disminuye claramente. Particularmente ya no se produce la configuración del brillo elevado deseado y el aspecto de una "película metálica líquida cerrada" sin estructura. Por debajo de una proporción de cantidades en peso de 1:10 hay muy poco pigmento de aluminio en la composición de recubrimiento para garantizar una cubrición suficiente y efecto metálico. Sin embargo, las anteriores indicaciones se refieren particularmente a composiciones de recubrimiento de tono lleno. Si la composición de recubrimiento también contiene otros pigmentos de efecto como, a modo de ejemplo, pigmentos de brillo perla, la cantidad de pigmentos de aluminio también se puede disminuir en mayor medida.

La cantidad total de los pigmentos de aluminio provistos de una capa de protección contra corrosión con un grosor medio por debajo de 160 nm, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención (altura de pigmentación), comprende preferiblemente menos del 10% en peso. Preferiblemente se utiliza menos del 5% en peso y particularmente preferiblemente menos del 3% en peso. Debido al grosor reducido de los pigmentos, su capacidad de cubrición es excelente, de tal forma que son suficientes alturas de pigmentación extremadamente bajas para la obtención del aspecto visual deseado.

La composición de recubrimiento también puede contener otros pigmentos de efecto. Estos comprenden, a modo de ejemplo, pigmentos de brillo perla, pigmentos de aluminio recubiertos con óxidos de color como Paliocrom® (Empresa BASF, Alemania), pigmentos de interferencia o mezclas con otros pigmentos de aluminio más gruesos (Hydolan®, Hydrolux®, empresa Eckart, Alemania).

La relación de las cantidades utilizadas en este caso de pigmentos de aluminio delgados con respecto a pigmento de efecto adicional o vehículo no se pueden indicar de forma general y dependen del tipo del pigmento de efecto utilizado.

ES 2 314 666 T3

De este modo, los pigmentos de brillo perla son mucho menos cubrientes que los pigmentos de aluminio. En este caso se pueden usar, a modo de ejemplo, las siguientes composiciones (con respecto al peso total de la composición de recubrimiento):

5	pigmento de Al delgado con capa de protección contra corrosión de pasivación:	0,5-2,0% en peso
	pigmento de brillo perla:	5-15% en peso
10	agente formador de película:	5-15% en peso

Si se usan, en vez de pigmento de brillo perla, pigmentos de aluminio convencionales más gruesos o pigmentos de aluminio recubiertos con óxidos de color como Paliocrom®, se puede usar, a modo de ejemplo, la siguiente composición:

15	pigmento de Al delgado con capa de protección contra corrosión de pasivación:	0,5-2,0% en peso
20	pigmento de Al convencional o con color:	1,5-3,0% en peso
	agente formador de película:	5-15% en peso

Adicionalmente, la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención puede contener colorantes como pigmentos de color y/o agentes colorante orgánicos y/o inorgánicos.

Por lo demás, la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención puede contener aditivos como cargas, diluyentes de reactivo, reguladores del pH como, a modo de ejemplo, aminas orgánicas, absorbentes de UV, fotoprotectores, captadores de radicales, fotoiniciadores o -coincinadores, reticulantes, agentes de aireación, aditivos de deslizamiento, inhibidores, desespumantes, emulsionantes, agentes humectantes y dispersantes, adhesivos, agentes de nivelación, adyuvantes formadores de película, espesantes, agentes protectores contra llama, secantes, desecantes, agentes que impiden la formación de película, inhibidores de corrosión, pigmentos de protección contra corrosión y/o ceras. Las combinaciones de estos aditivos son posibles y se prefieren.

En un perfeccionamiento de acuerdo con la invención, los pigmentos de aluminio provistos de una capa inorgánica de protección contra corrosión se mezclan adicionalmente con aditivos orgánicos que inhiben la corrosión. Son ejemplo de esto los ácidos fosfónicos orgánicos y/o sus ésteres, ácidos fosfóricos orgánicos y/o sus ésteres y/o aminas orgánicas de cadena larga con más de 12 átomos de C. Esta adición de otros aditivos inhibidores de la corrosión puede aumentar adicionalmente la estabilidad contra formación de gases de los pigmentos de aluminio.

En un perfeccionamiento de acuerdo con la invención adicional, los pigmentos de aluminio no se proporcionan en primer lugar con una capa inorgánica de protección contra corrosión, sino más bien se formulan con pigmentos de protección contra corrosión inorgánicos de forma conjunta en la composición de recubrimiento acuosa. Un método de estabilización de este tipo se describe en el documento EP 1 116 756, que se incluye en este documento como referencia. Los pigmentos de protección contra corrosión poseen una salubridad en agua muy baja. En la composición de recubrimiento acuosa, por tanto, después de cierto tiempo se forma una película delgada del material del pigmento de protección contra corrosión sobre la superficie de los pigmentos de aluminio, que provoca finalmente la protección contra corrosión.

Como pigmentos de protección contra corrosión se consideran diversos pigmentos inorgánicos. Los mismo comprenden, a modo de ejemplo, fosfosilicato de estroncio-cinc, polifosfato de cinc-aluminio hidrato, fosfatosilicato de cinc-calcio-aluminio-estroncio hidrato, ortofosfatosilicato de cinc-calcio-estroncio, polifosfato de estroncio-aluminio hidrato, polifosfatosilicato de calcio-aluminio hidrato y molibdato de sodio y/o calcio y/o cinc o fosfomolibdato, complejo de fosfato de cinc o mezclas de los mismos.

El contenido en sólidos total, es decir, la parte no volátil en el sentido de la DIN 53216, de las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención comprende del 8 al 40%. Preferiblemente, todo el contenido de sólidos comprende del 9 al 30% en peso y particularmente preferiblemente del 10 al 25% en peso.

Con contenidos de sólidos por debajo del 8%, la resistencia mecánica del revestimiento después de la aplicación y el endurecimiento (secado) de la composición de recubrimiento ya no se produce. El barniz contiene muy poco vehículo. Se conocen contenidos superiores al 40% a partir del ámbito de las composiciones de recubrimiento convencionales, los denominados "high-solids", sin embargo, en el presente caso no se pueden usar para sistemas acuosos con pigmentos de aluminio delgados de este tipo. En este caso, la reología de las composiciones de recubrimiento sería demasiado mala.

ES 2 314 666 T3

Las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención conducen después de su aplicación sobre un sustrato adecuado a un revestimiento de alto brillo, metálico sin estructura. El efecto se corresponde al fenómeno conocido como “efecto cromo”.

5 La deformación de las partículas de aluminio en el método de acuerdo con la invención es un tratamiento de deformación extremadamente cuidadoso. De acuerdo con un perfeccionamiento preferido de la invención, los cuerpos de molienda comprenden un peso individual de 5,0 a 12,0 mg. Como cuerpos de molienda se usan preferiblemente cuerpos esféricos, más preferiblemente bolas.

10 Después de la deformación de las partículas de aluminio se separan los pigmentos de aluminio obtenidos de los cuerpos de molienda, preferiblemente de las bolas de molienda. En una etapa del método adicional, los pigmentos de aluminio obtenidos se pueden someter a una clasificación por tamaño. A continuación, los pigmentos de aluminio se pueden transferir en forma de una pasta con un contenido en sólidos definido o también se pueden dejar como torta de filtrado.

15 La deformación se puede producir en un disolvente con una proporción en peso de disolvente a partícula 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 adyuvantes de molienda.

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

25
$$n_{crit} = \sqrt{\frac{g}{2\pi^2} \cdot \frac{1}{D}}$$

donde D es el diámetro del tambor y g, la constante de gravedad.

30 Las velocidades de revoluciones del molino de bolas comprenden preferiblemente del 25% al 68%, más preferiblemente del 50% al 62% del número de revoluciones crítico n_{crit} .

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

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

45 Los tiempos de deformación prolongados conducen a una pluralidad de impactos de pigmento-bola. De este modo, el pigmento se conforma de manera muy uniforme, lo que se manifiesta en una superficie muy lisa y una distribución de grosores muy estrecha.

50 A diferencia de métodos de molienda convencionales, las partículas de aluminio en el método de acuerdo con la invención en su mayor parte no se muelen o trituran, sino que se deforman de manera extremadamente cuidadosa a lo largo de un intervalo temporal más prolongado. En este sentido, en este documento se habla de una deformación y no de una molienda de las partículas de aluminio, a pesar de que para la deformación se usan cuerpos de molienda.

55 Las partículas de aluminio usadas son preferiblemente polvo de aluminio. Este polvo de aluminio se produce preferiblemente en “pulverizadores” 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. No se usan partículas de aluminio con forma de aguja como material de partida en el método de acuerdo con la invención, ya que los mismos no se pueden deformar hasta formar pigmentos de efecto delgados. Se prefiere que las partículas de aluminio presenten una forma de esférica a elipsoidal. De acuerdo con un perfeccionamiento preferido, el polvo de aluminio usado está preformado.

60 El polvo de aluminio debe tener preferiblemente un diámetro medio inferior a 100 μm y preferiblemente inferior a 30 μm , más preferiblemente inferior a 20 μm , aún más preferiblemente inferior a 10 μm . La pureza del aluminio usado comprende preferiblemente del 99,0 a por encima del 99,5%.

65 Como lubricantes se puede usar una pluralidad de compuestos. Se tienen que mencionar los ácidos grasos con restos alquilo de 10 a 24 átomos de C usados desde hace mucho tiempo. Preferiblemente se usan ácido oleico o mezclas de ácido oleico con ácido esteárico.

ES 2 314 666 T3

El lubricante no se debe utilizar en una cantidad demasiado baja, ya que de otro modo, como consecuencia de la conformación intensa de las partículas de aluminio, las superficies muy grandes de los pigmentos de aluminio con forma de plaquitas producidos se saturan solamente de modo insuficiente con lubricante adsorbido. En este caso se pueden producir soldaduras en frío. Por tanto, son cantidades típicas del 1 al 20% en peso, preferiblemente del 2 al 15% en peso de lubricante con respecto al peso de aluminio utilizado.

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

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

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

Debido al método de producción de acuerdo con la invención, los pigmentos de aluminio producidos de este modo extremadamente ventajosamente 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 de la película de desprendimiento, que se obtienen con los 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.

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).

En la posterior etapa de pasivación, los pigmentos se utilizan en forma de una torta de filtrado o incluso de una pasta con un contenido de sólidos ajustado de forma definida.

En el caso de SiO₂ como capa de protección, el mismo se aplica preferiblemente por métodos de sol-gel.

La dispersión de los pigmentos de aluminio en el barniz al agua se realiza preferiblemente a partir de una pasta de pigmento de aluminio. Esta pasta posee un disolvente que se usó preferiblemente también para la deformación de los pigmentos. Se trata preferiblemente de gasolina de ensayo y/o de Solvent Naphta, butilglicol o isopropanol.

El contenido de sólidos de la pasta de pigmento de aluminio se sitúa preferiblemente en del 20 al 65% en peso, más preferiblemente del 25 al 60% en peso y particularmente preferiblemente del 30 al 55% en peso así como todavía más preferiblemente del 40 al 50% en peso, respectivamente en relación al peso total de la pasta de aluminio.

Por encima del 65% en peso, los pigmentos se pueden aglomerar, lo que perjudicaría de forma decisiva el efecto óptico. Por lo demás, la mayor superficie específica de los pigmentos delgados presenta un mayor requerimiento de disolvente para poder ser humectada completamente. Por debajo del 20%, la pasta es demasiado líquida y ya no se puede dosificar de forma precisa sin etapas de agitación adicionales para añadirla a la composición de recubrimiento.

Particularmente el último punto es un problema grande con el uso de pigmentos de PVD en composiciones de recubrimiento. Los mismos se ofrecen, también en una forma pasivada, en dispersiones con contenidos de sólidos del 10 al 20% en peso (por ejemplo, Hydroshine®3001 empresa Eckart). Es decir, estos pigmentos de PVD no se pueden, a diferencia de la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención, almacenar, transportar y usar en una forma pastosa ventajosa con un contenido de disolvente menor.

Con la inclusión en la composición de recubrimiento en una realización preferida, se crea una masa con la pasta de pigmento de aluminio y con disolvente y, en un caso dado, algo de agente formador de película con formación de un concentrado de pigmento. Como disolvente se usan para esto preferiblemente disolventes orgánicos como, a modo de ejemplo, isopropanol o butilglicol. En un caso dado también se pueden añadir otros tensioactivos para la mejor dispersión de los pigmentos de aluminio. El agente formador de película puede estar presente en una forma no neutralizada, parcialmente neutralizada o incluso neutralizada. Preferiblemente se presenta en una forma no neutralizada y posee un índice de acidez de 10 a 100 mg de KOH/g de vehículo. Por esta etapa del proceso, los pigmentos de aluminio se predispersan bien y, en un caso dado, se humectan con el vehículo. La proporción de peso de pigmento de aluminio a disolvente en este concentrado de pigmento comprende de 1:5 a 5:1, preferiblemente de 1:2 a 2:1 y particularmente preferiblemente aproximadamente 1:1. A continuación, este concentrado de pigmento se mezcla con agitación con la fase líquida y el agente formador de película así como con los demás componentes de la composición de recubrimiento.

ES 2 314 666 T3

Las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención se usan en recubrimientos de alto brillo como barnices de automóviles (OEM así como barnizados de reparación), barnizados industriales o el barnizado de plásticos. Particularmente se usan en barnizados monocapa sin capa de barniz transparente. Los barnizados producidos con el uso de la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención se pueden usar sorprendentemente también sin capa de barniz transparente adicional. El brillo de tales recubrimientos ya se puede comparar con el brillo de barnizados convencionales con barniz transparente y pigmentos de aluminio convencionales en el barniz base. Es decir, particularmente en la industria automovilística se pueden conseguir ahorros elevados, ya que no se requiere un barnizado separado con barniz transparente.

Como sustratos adecuados para la aplicación se tienen que mencionar fondos metálicos, plásticos, madera o vidrio.

Los objetos recubiertos con composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención comprenden, a modo de ejemplo, vehículos como automóviles, carrocerías de vehículos a motor, piezas de automóviles de metal o plástico, aparatos eléctricos como teléfonos móviles o muebles.

La invención se refiere particularmente a los objetos que se han mencionado anteriormente que están recubiertos con la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención, sin que se aplique posteriormente una capa de protección adicional como, a modo de ejemplo, una capa de barniz transparente.

Ejemplos

Ejemplo 1

a) *Deformación*

En un molino de cazo (longitud: 32 cm, anchura: 19 cm) se ponen 31,1 kg de bolas de vidrio (diámetro: 2 mm), 310 g de gasolina de ensayo, 93 g de polvo de aluminio (diámetro medio $< 8 \mu\text{m}$) y 9,3 g de ácido oleico. A continuación se deforma el polvo de aluminio 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 $25 \mu\text{m}$. El grano fino se libera por un filtro de aspiración esencialmente de gasolina de ensayo y a continuación se homogeneiza la torta de filtrado (aproximadamente el 40% de cantidad de sólidos).

b) *Recubrimiento con SiO_2*

96,4 g de la torta de filtrado de los pigmentos de aluminio deformados de acuerdo con a) (se corresponde a 38,5 g de Al) se dispersan en 375 ml de isopropanol y se llevan hasta la temperatura de ebullición. Se añaden 9,4 g de tetraetoxisilano. A continuación se añade por dosificación a lo largo de un intervalo temporal de 3 h una solución de 4,0 g de NH_3 al 25% en 7,0 g de agua. Después de 3 h adicionales se añade 1 g de Dynasylan AMMO, disponible en Degussa AG, Rheinfelden, Alemania. Se enfría hasta temperatura ambiente y la suspensión se filtra por aspiración por un embudo de tipo Büchner. A continuación se homogeniza la torta de filtrado y se ajusta con isopropanol hasta formar una pasta con una cantidad de sólidos del 40% en peso.

c) *Composición de recubrimiento*

El pigmento producido en a) y b) se estudió en tres sistemas de barniz al agua diferentes.

Generalmente se procedió del siguiente modo:

La pasta de pigmento de aluminio se predispersó con un dispositivo de disolución o agitadora de palas junto con disolvente (por ejemplo, butilglicol). La proporción en peso entre pasta de aluminio y disolvente comprende por norma 1:1. Tensioactivos adicionales pueden acelerar el proceso de dispersión. A continuación se añade la suspensión separada por gravedad de aluminio con agitación al vehículo. Esta mezcla se agita hasta la homogeneización completa. Las propiedades reológicas de la composición de recubrimiento se ajustan con espesantes adecuados hasta los respectivos requerimientos. El ajuste de la viscosidad de pulverización se realiza en los casos descritos con agua destilada.

El sólido del barniz se sitúa entre el 10% y el 50%. La viscosidad del barniz de acuerdo con la DIN 53211 comprende de 15s a 60s. La proporción en peso de pigmento de aluminio: aglutinante se sitúa entre 0,15:1 y 0,2:1.

El sistema de barniz 1 es un barniz base de efecto metálico que se puede diluir con agua. El agente formador de película consiste en:

- 5,0-10,0% en peso de resina de poliéster

- 8,0-15,0% en peso de resina de acrilato

- 8,0-15,0% en peso de resina de poliuretano y 0,5-3,0% en peso de resina de melamina.

ES 2 314 666 T3

La indicación de % en peso se refiere al peso de todo el barniz. Todos los componentes del vehículo se pueden mezclar con agua.

El *sistema de barniz 2* es un barniz base al agua de efecto metálico de bajo contenido en sólidos, donde el agente formador de película consiste en:

- 10,0-40,0% en peso de resina de acrilato, diluible en agua

- 3,0-12,0% en peso de resina de poliéster, diluible en agua.

Este barniz se ha concebido especialmente para el uso de pigmentos de aluminio de PVD. Se utiliza sobre todo comercialmente para el barnizado OEM y de reparación. Por una mezcla de los vehículos individuales se consigue una configuración de efecto metálico en lo posible brillante. Estos barnices base se tienen que sobrebarnizar normalmente con un barniz transparente para conseguir las resistencias correspondientes.

El *sistema de barniz 3* es un barniz de plástico monocapa para productos electrónicos de consumo basado en:

- 20,0-60,0% en peso de dispersión de acrilato de alto peso molecular y

- 10,0-30,0% en peso de dispersión de poliuretano.

Las proporciones de mezcla de los vehículos son diferentes dependiendo del uso específico.

Además del efecto óptico, en estos sistemas de barniz desempeñan un gran papel, a modo de ejemplo, las resistencias contra agentes químicos, cremas, café, alcohol, etc.

El pigmento de aluminio producido en 1 a), b) se comparó con un pigmento de dólar de plata disponible en el mercado (2156) de la empresa Eckart, con una distribución de tamaño de grano comparable y un pigmento de PVD (Metalure®, que se comercializa por la empresa Eckart). El pigmento de dólar de plata convencional se estabilizó basándose en el documento EP 0 259 592 mediante el cromado (producto: Hydrolux 2156, empresa Eckart) y con un recubrimiento de SiO₂ de sol-gel (producto: Hydrolan 2156, 55900/G, empresa Eckart) contra corrosión. El pigmento de PVD se estabilizó con un recubrimiento de SiO₂ de sol-gel contra corrosión (Hydroshine®WS 3001, empresa Eckart).

Se obtienen con detalle los ejemplos indicados en la Tabla 1.

TABLA 1

Ejemplos y ejemplos comparativos

Ejemplo	Pigmento	Sistema de barniz	Altura de pigmentación cubriente* en % en peso
Ejemplo 1	Producido como en el ejemplo 1 a) y b)	Sistema de barniz 1	2,0%
Ejemplo comparativo 2	Hydrolan 2156 55900/G	Sistema de barniz 1	3,5%
Ejemplo comparativo 3	Hydrolux 2156	Sistema de barniz 1	3,5%
Ejemplo comparativo 4	Hydroshine WS 3001	Sistema de barniz 1	1,5%
Ejemplo 5	Producido como en el ejemplo 1 a) y b)	Sistema de barniz 2	2,0%
Ejemplo comparativo 6	Hydrolan 2156 55900/G	Sistema de barniz 2	3,5%
Ejemplo comparativo 7	Hydrolux 2156	Sistema de barniz 2	3,5%
Ejemplo comparativo 8	Hydroshine WS 3001	Sistema de barniz 2	1,5%
Ejemplo 9	Producido como en el ejemplo 1 a) y b)	Sistema de barniz 3	2,0%

ES 2 314 666 T3

Ejemplo	Pigmento	Sistema de barniz	Altura de pigmentación cubriente* en % en peso
Ejemplo comparativo 10	Hydrolan 2156 55900/G	Sistema de barniz 3	3,5%
Ejemplo comparativo 11	Hydrolux 2156	Sistema de barniz 3	3,5%
Ejemplo comparativo 12	Hydroshine WS 3001	Sistema de barniz 3	1,5%
* la altura de pigmentación cubriente se determinó como anteriormente en muestras de rasqueta comparativas.			

Se compararon las propiedades ópticas como brillo, luminosidad, brillantez y cambio, la capacidad de aplicación en cuanto a la técnica del barniz con respecto a la formación de nubes (= sombreado claro-oscuro) y la resistencia a agentes químicos en barnizados monocapa.

Realización

Las composiciones de recubrimiento se aplicaron de forma neumática mediante un pulverizador automático Languth sobre chapas de prueba. Como pistola de pulverización se usa respectivamente una SATA LP 90. Los parámetros de pulverización para esto fueron de forma detallada:

Sistema de barniz 1

Aguja: 1.0.0

Presión: 4 bar

Ciclos: 4

Tiempo de ventilación entre ciclos: ninguno.

Después del cuarto ciclo se dejó ventilar durante 15 min la chapa, se secó el barniz al horno durante 30 min a 80°C y se aplicó un barniz transparente disponible en el mercado.

Sistema de barniz 2

Aguja: 0.2.0

Presión: 4 bar

Ciclos: 3

Tiempo de ventilación entre los ciclos: un minuto después de cada ciclo.

Después del cuarto ciclo se dejó ventilar durante 15 min la chapa, se secó el barniz al horno durante 15 min a 160°C y se aplicó un barniz transparente disponible en el mercado.

Sistema de barniz 3

Aguja: 1.3.0

Presión: 4 bar

Ciclos: 3

Tiempo de ventilación entre los ciclos: ninguno.

Después del cuarto ciclo se dejó ventilar durante 15 min la chapa, se secó el barniz al horno durante 30 min a 80°C y se aplicó un barniz disponible en el mercado.

ES 2 314 666 T3

Se tiene que señalar que en los ejemplo comparativos 4, 8 y 12 fue necesario secar la chapa después de cada ciclo de pulverización con ayuda de la pistola de pulverización limpia. Los pigmentos de PVD usados en este documento se arriman debido a su delgadez y superficie lisa de tal forma entre sí, que la evaporación del disolvente (sobre todo agua) y, por tanto, el proceso de secado, se ralentizan extremadamente. Un proceder de este tipo todavía se puede practicar a escala de laboratorio y conduce a resultados de pulverización muy buenos. Sin embargo, una transferencia a un barnizado en serie de automóviles, en el que las carrocerías se barnizan de forma automática, no se puede concebir en este documento. Debido a este hecho, una utilización comercial de pigmentos de PVD recubiertos en barnices al agua, a modo de ejemplo, en la industria automovilística actualmente no es posible. Las mediciones de luminosidad se realizan con cinco ángulos de observación diferentes (15°; 25°; 45°; 75° y 110°) con un aparato de la empresa X-Rite con un ángulo de incidencia fijo de 45°. El grado de brillo se determinó con un aparato de medición de brillo Trigloss (empresa Byk. Gardner) a 20°.

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

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

TABLA 2

Valores de luminosidad, cambio y brillo de recubrimientos

Muestra	L^* 110°	L^* 75°	L^* 45°	L^* 25°	L^* 15°	CAMBIO	Brillo 20°	Impresión de estructura visual
Ejemplo 5	21,6	23,0	42,7	104,2	166,8	26,8	21,3	Sin estructura
Ejemplo comparativo 6	27,1	27,2	47,7	107,4	163,4	22,7	11,4	Estructura de partículas reconocible
Ejemplo comparativo 7	28,9	29,6	51,9	112,7	162,7	10,9	19,7	Estructura de partículas reconocible
Ejemplo comparativo 8	18,6	21,3	37,9	88,0	146,7	25,8	70,8	Sin estructura
Ejemplo 1	24,7	28,7	57,4	117,9	155,4	18,5	104,5	Sin estructura
Ejemplo comparativo 2	30,9	34,9	62,1	113,7	142,3	14,4	101,1	Estructura de partículas reconocible
Ejemplo comparativo 3	30,7	34,6	60,7	112,7	142,2	14,7	101,9	Estructura de partículas reconocible
Ejemplo comparativo 4	25,7	31,5	56,9	110,5	145,9	16,9	102,7	Sin estructura

ES 2 314 666 T3

Los ejemplos 1 y 5 de acuerdo con la invención presentan de forma continua valores de cambio mayores y mayor luminosidad (15°) que los ejemplos comparativos correspondientes. El brillo es también el máximo en el sistema de barniz 2. Por el contrario, el ejemplo comparativo 8, que contiene pigmentos de PVD pasivados, presenta en el sistema de barniz 1 el mayor brillo. Sin embargo, esto no es sorprendente en este caso, ya que este sistema de barniz se optimizó especialmente para el uso de pigmentos de PVD. Se recomienda por la empresa Eckart para la utilización de Hydroshine®. Los ejemplos de acuerdo con la invención así como los ejemplos comparativos, en los que se utilizaron pigmentos de PVD, no presentan estructuras que se puedan observar a simple vista. El efecto óptico se corresponde al de un metal "líquido". Todos los demás ejemplos comparativos presentan por el contrario una estructuración clara. A pesar de que el ojo humano no puede diferenciar las partículas de pigmento individuales en el barnizado, se observan estructuras particuladas.

Se señala que tales efectos no se pueden describir con magnitudes convencionales de colorimetría como, a modo de ejemplo, DIO (distinctness of image) o haze ("turbidez gris"). Esto no es sorprendente, ya que los barnizados con tales pigmentos de aluminio delgado son nuevos y representan nuevos efectos ópticos, que no se pueden detectar con métodos de medición convencionales.

Formación de nubes

Por formación de nubes se entienden los sombreados claro-oscuros en barnices de efecto. Esto desempeña un papel importante sobre todo con grosores de capa de barniz bajos. La capacidad de aplicación se determinó por el barnizado de una cuña mediante aplicación neumática en el LabPainter de la empresa LacTec:

Se usaron respectivamente composiciones de recubrimiento basadas en el sistema de barniz 1. Se barnizó sobre tablas de ensayo de tamaño 70 cm x 30 cm. La velocidad del transportador se fijó en 0,8 m/s. La cantidad de barniz de la pistola era de 200 ml/min, el aire de regulación de chorro de pulverización se ajustó en 400 NUmín y el aire del pulverizador en 6000 NUmín.

El grosor de película de la película de barniz seca (cuña) era de 5-24 μm .

La formación de nubes se evalúa visualmente dependiendo del grosor de capa. La escala de evaluación incluye del 1 al 5, aplicándose:

1 = ninguna formación de nubes

2 = ligera formación de nubes (todavía aceptable)

3 = formación de nubes media (ya no aceptable)

4 = formación de nubes intensa

5 = formación de nubes muy intensa

TABLA 3

Formación de nubes con diferentes grosores de capa del barnizado

GROSOR DE CAPA 8-10 μm	VALOR	Cubrición de fondo a partir de:
<i>Ejemplo 1</i>	2-3	10 μm
<i>Ejemplo comparativo 4</i>	3-4	10 μm
<i>Ejemplo comparativo 2</i>	4-5	15 μm
<i>Ejemplo comparativo 3</i>	3-4	12 μm

GROSOR DE CAPA 10-12 μm	VALOR
<i>Ejemplo 1</i>	2 (a partir de aquí cubriente)
<i>Ejemplo comparativo 4</i>	2-3 (a partir de aquí cubriente)
<i>Ejemplo comparativo 2</i>	3-4
<i>Ejemplo comparativo 3</i>	2-3
GROSOR DE CAPA 12-14 μm	VALOR
<i>Ejemplo 1</i>	2
<i>Ejemplo comparativo 4</i>	2-3
<i>Ejemplo comparativo 2</i>	2-3
<i>Ejemplo comparativo 3</i>	2 (a partir de aquí cubriente)
GROSOR DE CAPA 14-16 μm	VALOR
<i>Ejemplo 1</i>	1-2
<i>Ejemplo comparativo 4</i>	2
<i>Ejemplo comparativo 2</i>	2 (a partir de aquí cubriente)
<i>Ejemplo comparativo 3</i>	2
GROSOR DE CAPA 16-20 μm	VALOR
<i>Ejemplo 1</i>	1
<i>Ejemplo comparativo 4</i>	1-2
<i>Ejemplo comparativo 2</i>	1-2
<i>Ejemplo comparativo 3</i>	2

La formación de nubes aparece preferiblemente con grosores de capa pequeños. Es decisivo que con un grosor de capa cubriente se presente en una medida aceptable. El grosor de capa debe ser lo más reducido posible. Esto se corresponde a la tendencia actual de la industria automovilística hacia capas de cubrición con grosores de capa cada vez menores. El ejemplo 1 de acuerdo con la invención muestra en este documento, además del ejemplo comparativo 4, los mejores resultados. Sin embargo, el ejemplo de acuerdo con la invención todavía es ligeramente mejor, ya que cubre a partir de un grosor de capa de 10-12 μm y muestra una formación de nubes tolerable, mientras que el ejemplo comparativo 4 también cubre con este grosor de capa, sin embargo, muestra solamente en 12-14 μm una formación de nubes tolerable. Los pigmentos delgados se orientan en la capa de barniz del mejor modo. La capacidad de cubrición también es claramente mejor. Ambos efectos provocan una tendencia menor a la formación de nubes en grosores de capa de barniz pequeños.

Además de esta comparación, la formación de nubes también se investigó en barnices que comprenden la misma altura de pigmentación. En este documento se muestra un resultado todavía mejor para el ejemplo 1, ya que se obtiene incluso antes una película de barniz cubriente.

Resistencia a agentes químicos en barnizados monocapa

La resistencia a agentes químicos se realizó de acuerdo con el siguiente ensayo: en un ensayo de la resistencia contra diferentes ácidos y bases, sobre chapas de ensayo, que estaban recubiertas con los barnizados monocapa en los sistemas de barniz 2 y 3 de los diferentes ejemplos de acuerdo con la invención o ejemplos comparativos, como se describe más adelante, se añadió por gotas ácido clorhídrico y ácido sulfúrico con diferentes concentraciones así como hidróxido sódico. Las gotas actúan de 5 minutos a tres horas sobre la respectiva chapa. Después de la eliminación por lavado de los ácidos o las bases se evaluó visualmente cada zona de gota con respecto al grado de decoloración grisácea de acuerdo con los siguientes criterios:

ES 2 314 666 T3

0 puntos = ningún ataque

1 punto = decoloración grisácea débil

5 2 puntos = decoloración grisácea intensa

3 puntos = decoloración grisácea completa

10 A partir de un total de 14 zonas de gota se calculó una evaluación total con 0-42 puntos. Las puntuaciones se sometieron a su vez al siguiente esquema de notas:

0-4 puntos: nota 1 (muy bien)

15 5-9 puntos: nota 2 (bien)

10-18 puntos: nota 3 (medio)

19-28 puntos: nota 4 (mal)

20 29-42 puntos: nota 5 (muy mal)

TABLA 5

Resistencia a agentes químicos en barnizados monocapa

Muestra	Puntuación	Nota	Sistema de barniz
Ejemplo 5	2	1	2
Ejemplo comparativo 6	9	2	2
Ejemplo comparativo 7	14	3	2
Ejemplo comparativo 8	0	1	2
Ejemplo 9	0	1	3
Ejemplo comparativo 10	6	2	3
Ejemplo comparativo 11	1	1	3
Ejemplo comparativo 12	3	1	3
Metallux 2156 no recubierto en el sistema de barniz 3	14	3	3

Los resultados muestran que composiciones de recubrimiento con pigmentos de aluminio cromados (Hydrolux 2156) no superan el ensayo de agentes químicos en el sistema de barniz 2. Las composiciones de recubrimiento con pigmentos de dólar de plata (Hydrolan 2156) convencionales recubiertos con SiO₂ tienen un resultado global mejor, sin embargo, no superan en el sistema de barniz 3 el ensayo. Las composiciones de recubrimiento que contienen los pigmentos de acuerdo con la invención o los de PVD, superan en ambos casos el ensayo. Sin embargo, en la evaluación global, la resistencia contra agentes químicos de las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención tienen el mejor resultado, muy seguido de los pigmentados con pigmentos de PVD. Los pigmentos de PVD tienen el mejor resultado en el sistema de barniz 2 concebido para su uso. Sin embargo, los pigmentos de aluminio delgados, producidos por deformación cuidadosa en el método de acuerdo con la invención se pueden utilizar de forma más universal, de forma que las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención están sometidas a menos oscilaciones en su perfil de propiedades que las composiciones de recubrimiento que contienen pigmentos de PVD.

Resultados de los sistemas de barniz individuales entre sí

Los ejemplos de acuerdo con la invención comprenden en comparación con los pigmentos de dólar de plata conocidos una capacidad de cubrición claramente mejorada, luminosidad mejorada y propiedades de cambio. Con respecto al sombreado claro-oscuro, las nuevas composiciones de recubrimiento comprenden debido a las propiedades que se han mencionado anteriormente una tendencia baja, hasta la fecha inexistente, a la formación de nubes. Por la buena inclusión en el sistema de barniz se produce una considerable resistencia a agentes químicos del recubrimiento producido usando el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención incluso en sistemas de barniz monocapa.

ES 2 314 666 T3

La presente invención proporciona composiciones de recubrimiento acuosas, que contienen pigmentos de aluminio provistos de una capa de protección contra corrosión, donde los pigmentos de aluminio tienen junto con la capa de protección contra corrosión un grosor de capa medio inferior a 160 nm. Tales composiciones de recubrimiento posibilitan la producción de una película de revestimiento metálica de alto brillo sin formación de nubes y con el aspecto visible de una película metálica cerrada sin estructura, que recuerda a “metal líquido”. Además, estas composiciones de recubrimiento presentan un gran rendimiento con respecto a los pigmentos de aluminio debido a su gran capacidad de cubrición. Estos efectos también están presentes en grosores de capa pequeños hasta ahora no alcanzados. Por lo demás, los revestimientos presentan una resistencia a agentes químicos elevada en barnizados monocapa incluso sin barniz transparente protector adicional.

REIVINDICACIONES

1. Composición de recubrimiento acuosa, que contiene al menos un agente formador de película compatible con agua y pigmentos de aluminio provistos de al menos una capa inorgánica de protección contra corrosión,

caracterizada porque

el grosor de los pigmentos de aluminio provistos de al menos una capa inorgánica de protección contra corrosión comprende como promedio de 50 a 90 nm, donde la capa inorgánica de protección contra corrosión es una capa de SiO₂ con un grosor de capa de 3 a 20 nm.

2. Composición de recubrimiento acuosa de acuerdo con la reivindicación 1,

caracterizada porque

el factor de forma, que se calcula a partir de la proporción de la extensión longitudinal media con respecto al grosor medio, de los pigmentos de aluminio provistos de al menos una capa inorgánica de protección contra corrosión comprende más de 120.

3. Composición de recubrimiento acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizada porque

el factor de forma, que se calcula a partir de la proporción de la extensión longitudinal media con respecto al grosor medio, de los pigmentos de aluminio provistos de al menos una capa inorgánica de protección contra corrosión, comprende más de 200.

4. Composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizada porque

la superficie de dióxido de silicio está revestida preferiblemente con silanos.

5. Composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizada porque

la cantidad de la capa de protección contra corrosión comprende menos del 20% en peso con respecto al peso total de los pigmentos de aluminio provistos de la capa de protección contra corrosión.

6. Composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizada porque

el agente formador de película se selecciona del grupo que consiste en poliuretanos, poliamidas, poliureas, resinas de melamina, poliiimidas, poliácridatos, polimetacrilatos, resinas epoxi, polietéres, poliésteres y mezclas de los mismos.

7. Composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizada porque

el agente formador de película contiene grupos carboxilo y presenta preferiblemente un índice de acidez de 10 a 100 mg de KOH/g de vehículo, particularmente preferiblemente de 40 a 80 mg de KOH/g de vehículo, así como preferiblemente pesos moleculares de 500 a 5.000 g/mol.

8. Composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizada porque

la composición de recubrimiento contiene como máximo el 10% en peso de pigmentos de aluminio provistos de al menos una capa de protección contra corrosión, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento.

ES 2 314 666 T3

9. Composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizada porque

5 la relación de las partes en peso de pigmentos de aluminio provistos de al menos una capa de protección contra corrosión con respecto a agente formador de película comprende en la composición de recubrimiento de 1:1 a 1:10.

10. Composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,

10 **caracterizada** porque

la proporción de las partes en peso de pigmentos de aluminio provistos de capa de protección contra corrosión con respecto a agente formador de película comprende en la composición de recubrimiento de 1:3 a 1:6.

15 11. Composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizada porque

el contenido de sólidos de la composición de recubrimiento se sitúa en un intervalo del 8 al 40% en peso.

20 12. Composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizada porque

25 la composición de recubrimiento configura después de la aplicación y el secado sobre un sustrato un revestimiento de alto brillo, sin estructura, de aspecto metálico.

13. Composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,

30 **caracterizada** porque

la composición de recubrimiento contiene otros pigmentos de color y/o agentes colorantes inorgánicos y/u orgánicos.

35 14. Composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizada porque

la composición de recubrimiento contiene otros pigmentos de efecto.

40 15. Composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizada porque

45 la composición de recubrimiento contiene otros aditivos como cargas, diluyentes de reactivo, absorbedores de UV, fotoprotectores, captadores de radicales, fotoiniciadores o -coiniciadores, reticulantes, agentes de aireación, aditivos de deslizamiento, inhibidores, desespumantes, emulsionantes, agentes humectantes y dispersantes, adhesivos, agentes de nivelación, adyuvantes formadores de película, espesantes, agentes protectores contra llama, secantes, desecantes, agentes que impiden la formación de película, inhibidores de corrosión, pigmentos de protección contra corrosión, ceras y/o combinaciones de estos aditivos.

16. Composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 15,

caracterizada porque

55 los pigmentos de protección contra corrosión se seleccionan del grupo que consiste en fosfosilicato de estroncio-cinc, polifosfato de cinc-aluminio hidrato, fosfatossilicato de cinc-calcio-aluminio-estroncio hidrato, ortofosfatossilicato de cinc-calcio-estroncio, polifosfato de estroncio-aluminio hidrato, polifosfatossilicato de calcio-aluminio hidrato y molibdato de sodio y/o calcio y/o cinc o fosfomolibdato, complejo de fosfato de cinc y mezclas de los mismos.

60 17. Método para la producción de una composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15, que comprende las siguientes etapas:

65 (a) deformación de partículas de aluminio usando un mecanismo de molienda en presencia de fase líquida y lubricantes así como cuerpos de molienda, donde los cuerpos de molienda presentan un peso individual de 2 a 13 mg, a lo largo de un intervalo temporal de al menos 15 horas hasta pigmentos de aluminio,

ES 2 314 666 T3

(b) recubrimiento por química húmeda de los pigmentos de aluminio producidos en la etapa (a) con al menos una capa de SiO_2 usando un método de sol-gel,

(c) mezclado de los pigmentos de aluminio recubiertos en la etapa (b) con al menos un agente formador de película y una fase líquida proporcionando la composición de recubrimiento.

18. Método de acuerdo con la reivindicación 17,

caracterizado porque

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

19. Método de acuerdo con la reivindicación 17 ó 18,

caracterizado porque

los pigmentos de aluminio se someten después de la deformación en la etapa (a) en una etapa adicional a una clasificación por tamaño.

20. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 17 a 19,

caracterizado porque

en la etapa (a) se usa durante la deformación de las partículas de aluminio como fase líquida un disolvente orgánico, preferiblemente gasolina de ensayo, Solvent Naphtha, isopropanol, alcoholes, cetonas o mezclas de los mismos.

21. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 17 a 20,

caracterizado porque

los pigmentos de aluminio recubiertos proporcionados en la etapa (b) antes de la etapa (c) se transforman en una forma pastosa y a continuación en la etapa (c) se dispersan en una fase líquida y, en un caso dado, agente formador de película.

22. Método de acuerdo con la reivindicación 21,

caracterizado porque

la fase líquida comprende disolventes orgánicos, disolventes orgánicos acuosos o agua.

23. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 17 a 22,

caracterizado porque

las partículas de aluminio usadas en la etapa (a) son polvo de aluminio preformado.

24. Uso de una composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16 en recubrimientos de alto brillo como barnices de automóviles, barnizados de reparación, barnizados industriales, barnizados de plásticos, madera o vidrio.

25. Objeto recubierto.

caracterizado porque

el objeto está recubierto con una composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16.