

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 228**

51 Int. Cl.:

C09C 1/00

(2006.01)

C09C 1/64

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.02.2013** **PCT/EP2013/053957**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.09.2013** **WO13127874**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2013** **E 13707158 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.08.2016** **EP 2820089**

54 Título: **Hojuelas delgadas de aluminio**

30 Prioridad:

02.03.2012 EP 12157842

02.03.2012 US 201261605773 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.02.2017

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)

Carl-Bosch-Strasse 38

67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

SCHMID, RAIMUND;

WOSYLUS, ARON;

KUJAT, CHRISTOF;

MERSTETTER, HANS, RUDOLF y

MULLERTZ, CASPER

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 601 228 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

Hojuelas delgadas de aluminio

La invención se relaciona con hojuelas delgadas de aluminio, planas paralelas aproximadamente con estabilidad de cizallamiento mejorada que comprende una capa interior de aluminio oxidado, un procedimiento para la producción de la misma y el uso de la misma, por ejemplo en formulaciones, como pinturas, recubrimientos electrostáticos, tintas de impresión, materiales plásticos, y cosméticos and.

Antecedentes de la invención

Las hojuelas de aluminio son el grupo más importante de pigmentos de efecto. El perfil único coloristal y técnico - alto brillo, excelente en esconder y neutralizar sombras grises - permite a diseñadores de colores el uso en todas las áreas de sombra.

Se producen los pigmentos de efecto metálico convencional mediante tratamiento de gránulos metálicos con máquinas de estampación. La forma más común para producir hojuelas de aluminio es el llamado procedimiento Hall - un procedimiento de molienda húmeda que aplanar gránulos de aluminio en un procedimiento de molienda de bola. Se producen los pigmentos de aluminio estándar en tipos "hojuelas de maíz" y "silver dollar" que dependen de la calidad y forma de los gránulos iniciales y en las condiciones de molienda.

El espesor de las hojuelas de aluminio producidas por impacto mecánico está en general entre 50 nm y 1000 nm. Los tipos más comunes tienen un espesor medio de 200 - 500 nm. Las hojuelas no degradantes tienen un espesor de hoja por encima de 500 nm y por lo tanto una estabilidad mecánica más alta que las hojuelas más delgadas. Sin embargo las hojuelas gruesas como los tipos no degradantes tienen una apariencia metálica reducida debido a la dispersión no deseada en bordes y orientación inferior. Las hojuelas más delgadas tienen en general una mejor apariencia coloristal (efecto metálico). Sin embargo debido a la degradación más fuerte de las hojuelas más delgadas bajo tensión de cizallamiento, las propiedades colorísticas de pinturas que comprende las horas de aluminio van cambiando mientras se bombea la pintura en una línea de circulación.

Durante los últimos años se han producido silver dollars extremadamente delgados con espesores < 100 nm. Su sensibilidad en impacto mecánico es aún más grande.

Un tipo especial de hojuelas de aluminio es aluminio PVD (Deposición de Vapor Física), también conocido como VMP (Pigmento Metalizado al Vacío), producido por un procedimiento de vacío donde el aluminio es depositado en una red. Después de liberar el aluminio depositado de la red, se obtienen hojuelas planas paralelas muy delgadas, con efectos especulares mejorados cuando se incorporaron en sistemas de recubrimiento.

El término "hojuelas planas paralelas" como es usado aquí se relaciona con hojuelas que tienen dos caras planas que son sustancialmente paralelas una a la otra. Dichas hojuelas pueden estar en la forma de plaquetas que pueden ser planas o, especialmente en el caso hojuelas muy delgadas, dobladas.

En general, pigmentos metalizados al vacío comercialmente disponibles tienen espesores desde 10 - 50 nm. Aquellos pigmentos permiten recubrimientos similares a espejos si son aplicados en superficies perfectamente planas. Sin embargo las hojuelas de pigmentos metalizados al vacío (VMP) extremadamente delgadas son muy sensibles al impacto mecánico. Esto ha sido por ejemplo descrito en el documento EP1438360B1, columna 2, párrafos [0008] y [0009]. Por aquella razón, el uso de los VMP por ejemplo en la industria automotriz ha sido principalmente restringido a automóviles de exhibición o ediciones especiales costosas.

El documento EP0848735 B1 describe aluminio oxidado o pigmentos de aleación de aluminio que tienen un contenido de aluminio metálico de no más de 90% en peso con respecto al peso total obtenible por oxidación de aluminio en forma de plaquetas o pigmentos de aleación de aluminio a un pH desde 7 hasta 12 en una mezcla de agua, uno o más solventes miscibles en agua, y posiblemente una base, y calentamiento al punto de ebullición. Los pigmentos resultantes tienen un núcleo de aluminio que está rodeado con una capa gruesa de aluminio oxidado. Tales pigmentos carecen de efecto de plata metálica y muestran sombras amarillentas a marrones. Se establece la capa de aluminio oxidado gruesa para mejorar la estabilidad mecánica (cf. sección [0036-0038]).

El documento WO 02/10290 A1 divulga hojuelas de pigmento basadas en una capa de soporte de alúmina que tienen un espesor desde 50 hasta 1000 nm, preferiblemente 50 hasta 150 nm, que está recubierto con una capa reflectora preferiblemente compuesta de una capa de aluminio metálica que tiene espesor desde 10 hasta 150 nm, preferiblemente 80 hasta 150 nm. La estructura de las hojuelas proporciona rigidez y fractura de fragilidad durante el proceso de producción y aplicación.

Por lo tanto, existe una demanda para pigmentos de efecto, preferiblemente con espesor < 100 nm, más preferiblemente con espesor < 50 nm, que lucen como plata pura con el efecto metálico superior de pigmentos silver dollars delgados o metalizados al vacío y la estabilidad mecánica y/o estabilidad de cizallamiento que aumenta en comparación con la técnica anterior. Se encontró sorprendentemente por inventores de la solicitud de la presente

invención que la estabilidad mecánica y/o estabilidad de cizallamiento de tales pigmentos de efecto puede ser mejorada por un núcleo interior de aluminio oxidado.

Descripción corta de las figuras

5 La Fig. 1 muestra un corte transversal a través de una hojuela de aluminio con una capa interior y dos más externas de aluminio oxidado.

La Fig. 2 es un corte transversal a través de una hojuela de aluminio con dos capas más externas de aluminio oxidado

La Fig. 3 muestra la estabilidad de circulación de una hojuela aluminio (EH 1440) de acuerdo con la presente invención en comparación con una hojuela de aluminio disponible comercialmente (Silvershine® S 2100)

10 Se ha investigado la estructura de las hojuelas Al delgadas de la Fig. 1 y 2 como sigue:

se atomizó una película de pintura con hojuelas de Al al 0.5 % (en peso) en una lámina transparente. Después del endurecimiento del sistema aglutinante, las hojuelas fueron fijadas y orientadas paralelas a la superficie. A través de micrótopo se generaron cortes de tajadas delgadas de las hojuelas y se flotaron primero en una superficie de agua. Se investigaron las tajadas delgadas a través de microscopio electrónico de transmisión (TEM) y espectroscopia de rayos X dispersiva de energía (EDXS).

Resumen de la invención

20 La presente invención se relaciona con hojuelas de aluminio planas paralelas delgadas (útiles como un pigmento defecto) que tienen un espesor de hasta 200 nm, que comprenden una capa interior (capa de núcleo) de aluminio oxidado (cf. Fig. 1). Dichas hojuelas tienen un color de plata pura y una estabilidad de cizallamiento mejorada en comparación con hojuelas de aluminio de espesor similar que carecen de dicha capa interior.

25 El término "que comprende" como es usado a través del presente texto en conexión con una característica específica indica que esta característica está presente, pero no excluye la presencia de otra característica, es decir el término "que comprende" como se usa a través del presente texto es de extremo abierto. Por ejemplo, cómo se estableció en el párrafo anterior, las hojuelas de aluminio de la presente invención comprenden una capa interior (capa de núcleo) de aluminio oxidado. Esta formulación no excluye la presencia de capas interiores adicionales (capas de núcleo) de aluminio oxidado de la presencia capas exteriores de aluminio oxidado, ni la presencia de capas adicionales que han sido sometidas a tratamientos superficiales, etc.

Preferiblemente el espesor de una de dichas hojuelas de aluminio es < 100 nm, más preferiblemente < 50 nm como se midió por el microscopio electrónico de transmisión (TEM).

30 El diámetro de dichas hojuelas de aluminio es aproximadamente 5 - 50 µm.

La capa interior de aluminio oxidado tiene un espesor de 0.5 - 50, preferiblemente 0.5 - 30 nm, más preferiblemente 2 - 30 nm, lo más preferiblemente 3-10 nm como se midió por el microscopio electrónico de transmisión (TEM).

35 Los espesores de cada una de las capas de aluminio es 5 - 100 nm, preferiblemente 5 - 50 nm y lo más preferiblemente 5 - 40 nm y dos capas de aluminio que tienen el mismo o diferente espesor como se midió por el microscopio electrónico de transmisión (TEM).

40 Una hojuela de aluminio de acuerdo con la presente invención adicional comprende dos capas exteriores delgadas de aluminio oxidado y pueda haber sido sometida a un tratamiento superficial adicional, por ejemplo seleccionada de tratamiento con cromato, tratamiento de fosfato con ácidos fosfórico o ésteres de los mismos, encapsulaciones de polímero con acrilatos, tratamiento de sílice, y la aplicación de capas de silano que contienen uno o más silanos parcialmente hidrolizados y condensados. Los grupos funcionales de los silanos parcialmente hidrolizados y condensados se pueden polimerizar para poliácridatos, poliuretanos, poliéteres u otros polímeros conocidos. Típicamente se aplican tales "silanos polimerizados" en combinación con tratamientos sílice - desea primero tratamiento de sílice y segundo tratamiento silano o tratamiento de sílice y simultáneamente tratamiento de silano.

45 Se han descrito tales tratamientos superficiales en numerosos documentos y patentes. Se da una visión general en Peter Willing, Metalleffekt-Pigmente, ISBN 3-87870-747-9, páginas 92 - 110 y los documentos listados en la página 110. Se describen tratamientos superficiales posibles adicionales en los documentos EP 1084198 B2, WO2008095697 y EP 1812519 y la literatura citada en estos.

El tratamiento superficial adicional en las interfaces más exteriores es efectuado con el fin de optimizar propiedades de aplicación como resistencia a la humedad, adhesión y estabilidad de almacenamiento.

50 La invención también se relaciona con un proceso para producir tales pigmentos, y el uso de tales pigmentos como coloración de polímeros en pinturas, recubrimientos, tintas de impresión, plásticos, aplicaciones cosméticas etc.

Descripción detallada de la invención

La zona de capa interior (la capa de núcleo) del nuevo pigmento de plata, es decir la hojuela aluminio plana paralela de acuerdo con la presente invención, consiste en aluminio oxidado y tiene espesor de aproximadamente 0.5 - 50, preferiblemente 0.5 - 30 nm, más preferiblemente 2 - 30 nm, lo más preferiblemente 3-10 nm (cf. Fig.1).

- 5 La capa de núcleo de aluminio oxidado está rodeada por capas de aluminio. Puede haber un gradiente de oxígeno que disminuye la concentración superior de oxígeno en el centro del núcleo a la concentración inferior hacia las capas de aluminio adyacentes.

- 10 Preferiblemente el espesor de cada capa de aluminio es 5 - 100 nm. Un rango preferido es 5 - 50 nm y más preferido es 5 - 40 nm. Las dos capas de aluminio pueden tener el mismo espesor (= estructura simétrica) o diferente espesor (= estructura no simétrica).

- 15 Preferiblemente el nuevo pigmento de plata que es consistente en una capa interior (capa de núcleo) de aluminio oxidado y dos capas de aluminio metálico adyacentes y dos capas de aluminio oxidado más exteriores. El espesor de una capa de óxido más exterior es aproximadamente la mitad de la capa de óxido interior, es decir aproximadamente 0.25 hasta 25 nm, preferiblemente 1 hasta 15 nm, más preferiblemente 1 hasta 10 nm, lo más preferiblemente 1.5 hasta 5 nm. También son reivindicados y típicamente posibles los pigmentos de plata con dos o más capas interiores de aluminio oxidado. Por razones económicas se prefiere un número bajo de capas interiores, por ejemplo 2 capas interiores.

- 20 El diámetro de las hojuelas varía desde 5 - 50 µm. Los tamaños de partículas medias más preferidas están entre 8 y 20 µm. Las hojuelas con diámetros medios de aproximadamente 20 µm tienen un efecto de brillo ligeramente superior comparados con hojuelas con diámetros medios de aproximadamente 10 µm.

También dentro del alcance de la invención está un pigmento basado en las hojuelas de aluminio descritas anteriormente con núcleos interiores de aluminio oxidado, capas más exteriores de aluminio oxidado y un tratamiento superficial adicional en las capas más exteriores.

- 25 Los tratamientos superficiales más comunes son tratamientos de cromato, tratamientos de fosfato con ácidos fosfórico o ésteres de los mismos, encapsulaciones de polímero (acrilatos), o tratamientos con sílice seguidos por modificaciones de silano o incorporaciones mediante grupos funcionales (aminas, acrilatos, epoxi, isocianatos etc.) de incorporados, silanos hidrolizados parcialmente polimerizados con ellos mismos o con moléculas orgánicas adicionales con grupos funcionales (aminas, isocianatos, polioles, acrilatos).

- 30 Las hojuelas de aluminio con una capa de núcleo interior de aluminio oxidado (cf. Fig. 1) tienen la apariencia colorística de pigmentos metalizados al vacío y una estabilidad de cizallamiento más alta que silver dollars con un espesor de hojuela aún más alto (por ejemplo Silvershine® S2100; Eckart GmbH, Alemania; que representa el estado de la técnica de silver dollars más delgados). El núcleo interior del aluminio oxidado refuerza las hojuelas de aluminio sin tener un impacto en colorístico. Esto significa que las hojuelas de aluminio de la presente invención muestran sombras de plata pura sin ninguna apariencia de manchas amarillas o marrones de (mucho) espesor, mecánicamente químicamente estabilizando capas de óxido de aluminio más exteriores de pigmentos conocidos, como Aloxal® (Eckart).
- 35

Síntesis

El procedimiento de fabricación de hojuelas de aluminio de acuerdo con la presente invención comprende

- a) recubrir una película de poliéster con una capa liberada basada en acrilato,
- 40 b) metalizar la película de poliéster prerecubierta con una capa de aluminio en un vacío a través de deposición de vapor física,
- c) eliminar el vacío,
- d) oxidar la superficie de aluminio por contacto con el aire,
- e) metalizar la superficie de aluminio oxidada con otra capa de aluminio en un vacío a través de deposición de vapor física,
- 45 f) disolver la capa liberada,
- g) reducir el tamaño de las hojuelas de aluminio gruesas obtenidas al tamaño deseado,
- h) eliminar el poliacrilato disuelto derivado de la capa de liberación, y
- i) separar las hojuelas de aluminio.

- Primero se recubre una película de poliéster con una capa liberada basada en acrilato. Esto puede ser llevado a cabo por ejemplo por aplicación de una solución, por ejemplo un 8 % a 15 %, especialmente un 9.5 % en peso de solución, de un polímero de peso molecular alto adecuado, preferiblemente un polímero de metacrilato, en un solvente adecuado, preferiblemente etilacetato, a la película de poliéster y que evapora el solvente. El polímero de peso molecular alto tiene preferiblemente un peso molecular de 200000 hasta 340000 daltons, preferiblemente aproximadamente 290000 daltons.
- En el siguiente paso la película de poliéster prereducida es metalizada al vacío con una capa de aluminio a través de deposición física de vapor en una manera bien conocida en la técnica.
- Durante el siguiente paso se elimina el vacío y en contacto con el aire toma lugar una oxidación de la superficie. Después del paso de oxidación otro paso de metalización al vacío se lleva a cabo bajo las mismas o diferentes condiciones.
- Por razones económicas los pasos a) a e) pueden llevarse a cabo varias veces antes de empezar con el paso f). En otras palabras, los pasos a) a e) descritos anteriormente se puede repetir después de haber aplicado primero nuevamente otra capa de liberación, es decir otra película de poliéster recubierta con un acrilato.
- Los pasos descritos anteriormente también se pueden realizar en ambos lados de la lámina de poliéster.
- Después de haber terminado la metalización al vacío, las capas de liberación se disuelven moviendo la lámina metalizada través de un tanque de extracción lleno de un solvente con el fin de disolver la capa de liberación de base de acrilato. A continuación, las hojuelas gruesas se disminuyen de tamaño mecánicamente (agitación pesada con una cuchilla, por ejemplo Ultraturax) y/o mediante el uso de ultrasonido. Se detiene la disminución de tamaño una vez se ha ajustado la distribución del tamaño de partícula deseado.
- Con el fin de lavar los poliacrilatos disueltos se llevan a cabo uno o más pasos de lavado (la adición de solvente seguido por agitación y separación de las hojuelas).
- Durante la disminución de tamaño, pasivar agentes como ésteres de ácidos fosfóricos o ya se pueden añadir otros agentes modificadores de la superficie. Esto se debe a que durante la reducción del tamaño, los pigmentos son "cortados", por lo que se crean las superficies frescas en los bordes que pueden ser o tienen que ser pasivadas.
- Alternativamente, la modificación superficial también se puede realizar en un paso de procedimiento separado. Si un tratamiento de cromo es la pasivación preferida, las hojuelas de aluminio son tratadas con ácido crómico.
- En el caso de tratamientos de sílice/silano las hojuelas se suspenden en un medio orgánico. Luego se añaden silanos, pequeñas cantidades de agua y bases con el fin de hidrolizar los precursores de silano y formar una capa de sílice/silano delgada.
- Las hojuelas de aluminio con capa interna (capa de núcleo) de aluminio oxidado tienen la típica apariencia de espejo de pigmentos metalizados al vacío. La ventaja de las hojuelas de aluminio de la presente invención es que su estabilidad mecánica (estabilidad de cizallamiento) es mucho mayor que la de hojuelas de aluminio comparables (pigmentos de efecto en base de aluminio) que se describen en el estado de la técnica.
- La estabilidad de cizallamiento de una pintura puede ser probada mediante el uso por un corto tiempo (10 - 30 minutos) de mezcladores de alta velocidad con una cuchilla giratoria o mezcladores que trabajan de acuerdo con el principio de estator rotor (Ultraturax). Sin embargo son más realistas las condiciones de prueba bajo las cuales se bombea y se circulan pinturas de efecto basadas en aluminio, varias horas mediante el uso de una bomba de pistón.
- Para una mejor comparación, las pinturas ensayadas se ajustan opacidad similar y viscosidad similar. Por ejemplo, si una hojuela muy delgada tiene que ser comparado con una hojuela mucho más gruesa, se debe usar un peso más bajo en relación con contenido de aluminio de la hojuela muy delgada.
- Como una indicación aproximada el siguiente ejemplo podría explicar cómo comparar estabilidad de cizallamiento: Si, por ejemplo una hojuela de espesor de 50 nm tiene que ser comparada con una hojuela de espesor de 150 nm de aproximadamente el mismo diámetro, se debe usar 1/3 de peso de hojuelas gruesas en la pintura para la misma opacidad (es decir, con el fin de lograr la misma opacidad) como el espesor de hojuelas. Esto corresponde aproximadamente a la misma cantidad de hojuelas por volumen de pintura.
- La estabilidad al cizallamiento de una pintura se puede evaluar por ejemplo, sobre la base de la diferencia de valores de luminosidad L* (según el sistema CIELab) antes y después de la tensión de cizallamiento. Pinturas que comprenden las hojuelas de aluminio de acuerdo con la presente invención muestran casi ningún cambio en la ligereza mientras las hojuelas comparables sin la capa interna de aluminio oxidado perteneciente al estado de la técnica, muestran una fuerte degradación y una pérdida de luminosidad (dL) de por ejemplo más de 30 unidades en ángulo de cara (cf. Fig. 3).
- Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Ejemplo 1

Síntesis de un espesor de hojuelas de aluminio de 60 nm con una capa interior (capa de núcleo) de aluminio oxidado y con un diámetro de ~ 20 µm (EH 1440; Cf. Fig 1)

- 5 Se aplica un 9,5% en peso de solución de un polímero de metacrilato de alto peso molecular (aproximadamente 200.000 a 340.000 dalton) en acetato de etilo se aplica sobre un soporte de película de poliéster, mediante un procedimiento de impresión de huecogrado comercial. El solvente se evapora para formar una película de polímero de peso molecular alto homogénea (capa de liberación) con un peso de 0,1 a 0,7 g/m².

La película de poliéster recubierta de metacrilato (capa de liberación) es entonces metalizada al vacío en 2 a 0,01 Pa (0,02 mbar a la 0,0001) con aluminio, que produce una capa de aluminio de un espesor de aproximadamente 30 nm.

- 10 A continuación se oxida la capa de aluminio de 30 nm en el lado superior por la exposición al aire durante al menos 1 hora. Este lado superior es entonces nuevamente metalizado al vacío bajo las mismas condiciones, que forma una segunda capa de aluminio de aproximadamente 30 nm de espesor.

- 15 Después de la metalización al vacío se puso la lámina de poliéster recubierta en un baño de acetato de etilo. Se disuelve la capa de liberación y se desprenden las hojuelas de aluminio gruesas. Después de haber ajustado un contenido sólido de aproximadamente 10 - 15% se inicia la reducción del tamaño mediante el uso de las cuchillas que giran rápidamente. Durante reducción del tamaño no se supera una temperatura de 50°C.

Se detiene la disminución de tamaño una vez que se consigue un tamaño de partícula medio (diámetro) de 20 µm. Se hacen varios pasos de filtración y lavado con el fin de eliminar totalmente la resina acrílica. Finalmente se ajusta un contenido sólido de 10% de aluminio en acetato de etilo.

- 20 Las micrografías electrónicas de transmisión confirman que todas las hojuelas están conteniendo la capa interior de refuerzo (capa de núcleo) de aluminio oxidado. Las hojuelas de aluminio obtenidos (EH 1440) tienen un espesor total de aproximadamente 60 nm con un núcleo interno de aluminio oxidado de aproximadamente 5 a 10 nm de espesor, dos capas más externas de aluminio oxidado de aproximadamente 5 nm de espesor, y un diámetro medio de hojuela de aproximadamente 20 µm. Las capas más externas de aluminio oxidado se forman automáticamente.

- 25 Incluso bajo el impacto mecánico de cortar las hojuelas, las hojuelas no están siendo dañadas o separadas a lo largo de aquella capa de núcleo que contienen oxígeno.

Ejemplo 2

Síntesis de una hojuela de aluminio de espesor de 60 nm con núcleo interno de aluminio oxidado y con un diámetro de ~ 13 µm (EH 1461)

- 30 El procedimiento descrito en el Ejemplo 1 se repitió excepto que no se para la disminución del tamaño una vez que se consigue un tamaño de partícula medio (diámetro) de 20 µm, pero cuando se consigue un tamaño de partícula medio de 13 µm. Se realizan varias etapas de filtración y lavado con el fin de eliminar totalmente la resina acrílica. Finalmente se ajusta un contenido sólido de 10% de aluminio en acetato de etilo.

Ejemplo 3

- 35 Estabilidad de circulación de una hojuela de aluminio (EH 1440) de acuerdo con la presente invención en comparación con una hojuela de aluminio comercialmente disponible (Silvershine® S 2100; que representa el estado de la técnica de los silver dollars más delgados)

- 40 EH 1440, una hojuela de aluminio de aproximadamente 60 nm de espesor total con un núcleo interno de aluminio oxidado de aproximadamente 5 a 10 nm de espesor, las capas más externas de aluminio oxidado de aproximadamente 5 nm de espesor y un diámetro de hojuela medio de aproximadamente 20 µm (sintetizado como se describe en el Ejemplo 1; cf. Fig 1) se prueba durante 7 horas en una línea de circulación impulsada por una bomba de pistón (Wagner Colora, Italia, Mod T018000, 800 kPa, (8 bar.)).

A modo de comparación se usa un silver dollar delgado (Silvershine® S 2100; Eckart GmbH, Alemania) con un espesor medio de aproximadamente 80 nm y un diámetro medio de aproximadamente 20 µm (cf. Fig. 2).

- 45 Ambas formulaciones de prueba se ajustan para estar ocultas en 15 - 20 µm de espesor de película seca. Por esta razón la pintura basada en Silvershine se ajustó al 2% de contenido de aluminio. Debido a hojuelas más delgadas y por lo tanto ocultar mejor se hizo la pintura EH 1440 basada con 0,5% de contenido de aluminio.

- 50 Después de 7 horas de prueba de circulación la pintura basada Silvershine mostro una fuerte degradación y una pérdida de luminosidad (dL) de más de 30 unidades en ángulo de cara, mientras que la pintura basada EH 1440 mostró casi ningún cambio en la luminosidad (cf. Fig. 3).

También en un contenido de aluminio superior de 2%, EH 1440 mostró casi ningún cambio después de 7 horas de tensión de cizallamiento.

Sobre la base de valores de luminosidad de L^* de acuerdo con el sistema CIELab se puede calcular el llamado índice flop:

5

$$\text{Índice Flop} \quad Fi = 2,68 \times (L^*_{15^\circ} - L^*_{110^\circ})^{1,11} / L^*_{45^\circ}{}^{0,86}$$

El índice flop describe el cambio de la luminosidad que depende de diferentes ángulos de visión y es determinado por la medición en el cambio en reflectancia de un color metálico a medida que se gira a través de la gama de ángulos de visión. Un índice flop de 0 indica un color sólido (es decir, un color que es unicolor, monocromático y/o color individual), mientras que un color metálico de flop muy alto o nacarado de recubrimiento base/recubrimiento transparente puede tener un índice flop de 15-17.

10

La siguiente Tabla 1 muestra el índice flop de varias muestras.

Tabla 1

Muestra	Índice Flop
EH 1440 (0.5 % antes de la prueba de cizallamiento)	15.75
EH 1440 (0.5 % después de 7 horas de prueba de cizallamiento)	15.71
EH 1440 (2 % antes de la prueba de cizallamiento)	14.91
EH 1440 (2 % después de 7 horas de prueba de cizallamiento)	14.86
S2100 (0.5 % antes de la prueba de cizallamiento)	14.20
S2100 (0.5 % después de 7 horas de prueba de cizallamiento)	13.20
S2100 (2 % antes de la prueba de cizallamiento)	16.03
S2100 (2 % después de 7 horas de prueba de cizallamiento)	8.50

15

El índice flop evidente de la Tabla 1 indica claramente estabilidad de cizalla alta de EH 1440 en todas las concentraciones, como es evidente desde el pequeño cambio del flop de índice antes y después de la tensión de cizallamiento y la estabilidad inferior de Silvershine S2100 que representa el estado de la técnica de los silver dollars más delgados como es evidente a partir del cambio mucho más grande del índice flop antes y después de la tensión de cizallamiento.

REIVINDICACIONES

1. Una hojuela de aluminio plana paralela que tiene un espesor de hasta 200 nm que comprende una capa interna de aluminio oxidado que tiene un espesor de 0,5 - 30 nm.
- 5 2. La hojuela de aluminio de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene un espesor de menos de 100 nm, preferiblemente un espesor de menos de 50 nm, y un diámetro de 5-50 µm.
3. La hojuela de aluminio de acuerdo con la reivindicación 2 en la que la capa interior de aluminio oxidado tiene un espesor de 2 a 30 nm, preferiblemente 3-10 nm.
- 10 4. La hojuela de aluminio de acuerdo con la reivindicación 2 en la que el espesor de cada una de las capas de aluminio es 5 a 100 nm, preferiblemente 5 a 50 nm y lo más preferiblemente desde 5 hasta 40 nm y en la que las dos capas de aluminio puede tener el mismo o diferente espesor.
5. La hojuela de aluminio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4 que comprende adicionalmente capas exteriores de aluminio oxidado, cada uno que tiene un espesor de 0,25 a 25 nm.
6. La hojuela de aluminio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4 que ha sido sometida a un tratamiento adicional superficial.
- 15 7. La hojuela de aluminio de acuerdo con la reivindicación 5 que ha sido sometida a un tratamiento superficial adicional seleccionado del tratamiento con cromato, tratamiento de fosfato con ácidos fosfóricos o ésteres de los mismos, encapsulaciones de polímero con acrilatos, tratamiento de sílice, y la aplicación de capas de silano que contienen uno o más silanos o silanos polimerizados opcionalmente en combinación con tratamientos de sílice.
8. Procedimiento para la fabricación de hojuelas de aluminio de acuerdo con la reivindicación 5 que comprende
- 20 a) recubrir una película de poliéster con una capa liberada basada en acrilato,
- b) metalizar la película de poliéster prereducida con una capa de aluminio en un vacío a través de deposición de vapor física,
- c) eliminar el vacío,
- d) oxidar la superficie de aluminio por contacto con el aire,
- 25 e) metalizar la superficie de aluminio oxidada con otra capa de aluminio en un vacío a través de deposición de vapor física,
- f) disolver la capa liberada,
- g) reducir el tamaño de las hojuelas de aluminio gruesas obtenidas al tamaño deseado,
- h) eliminar el poliacrilato disuelto derivado de la capa de liberación, y
- 30 i) separar las hojuelas de aluminio.
9. Las formulaciones seleccionadas de pinturas, recubrimientos electrostáticos, tintas de impresión, materiales plásticos, y cosméticos que comprenden una hojuela de aluminio de acuerdo con la reivindicación 5.

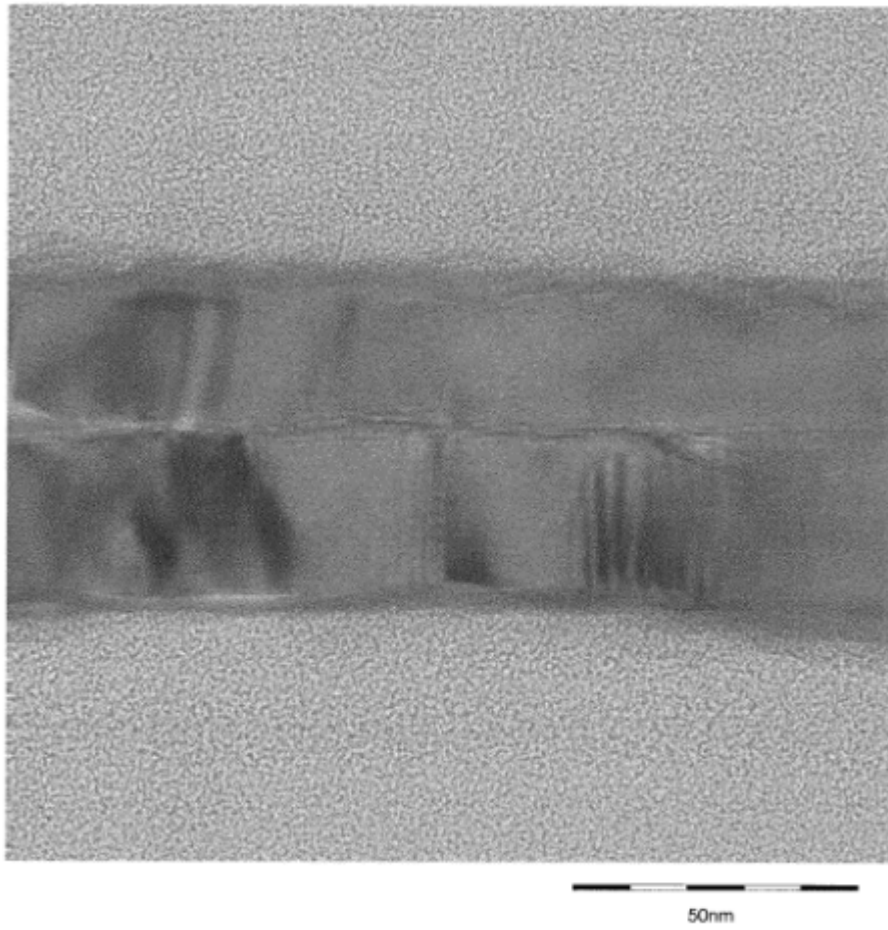


Fig. 1

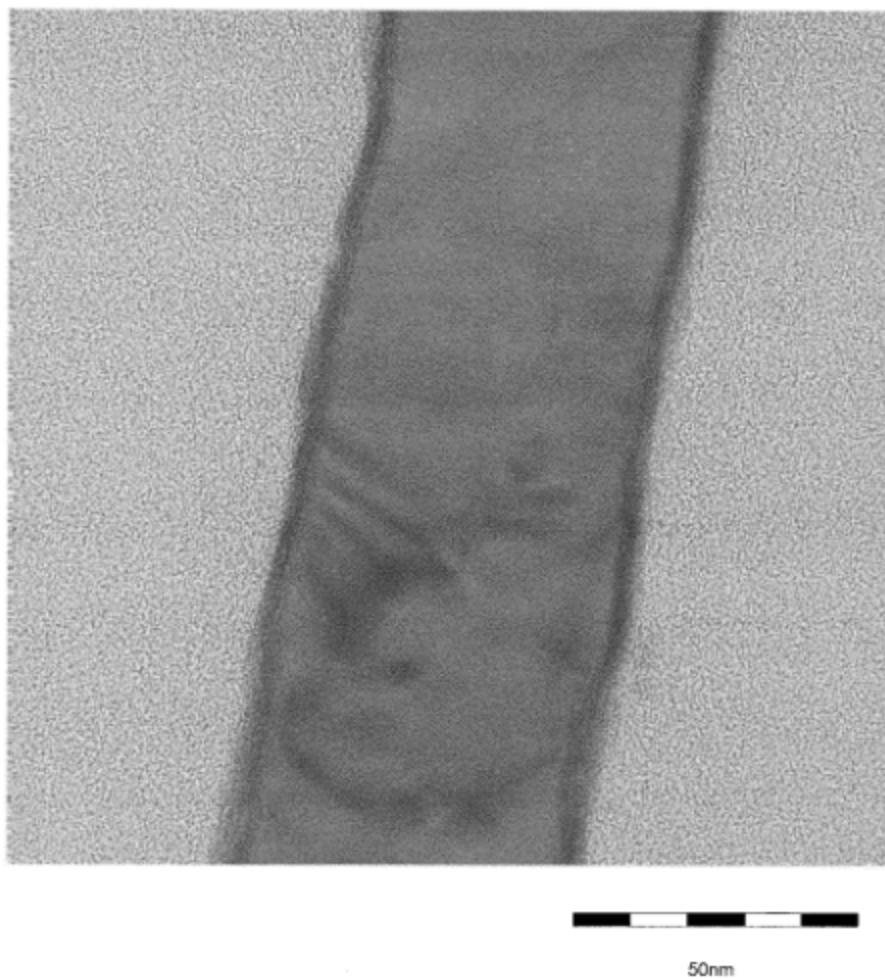


Fig. 2

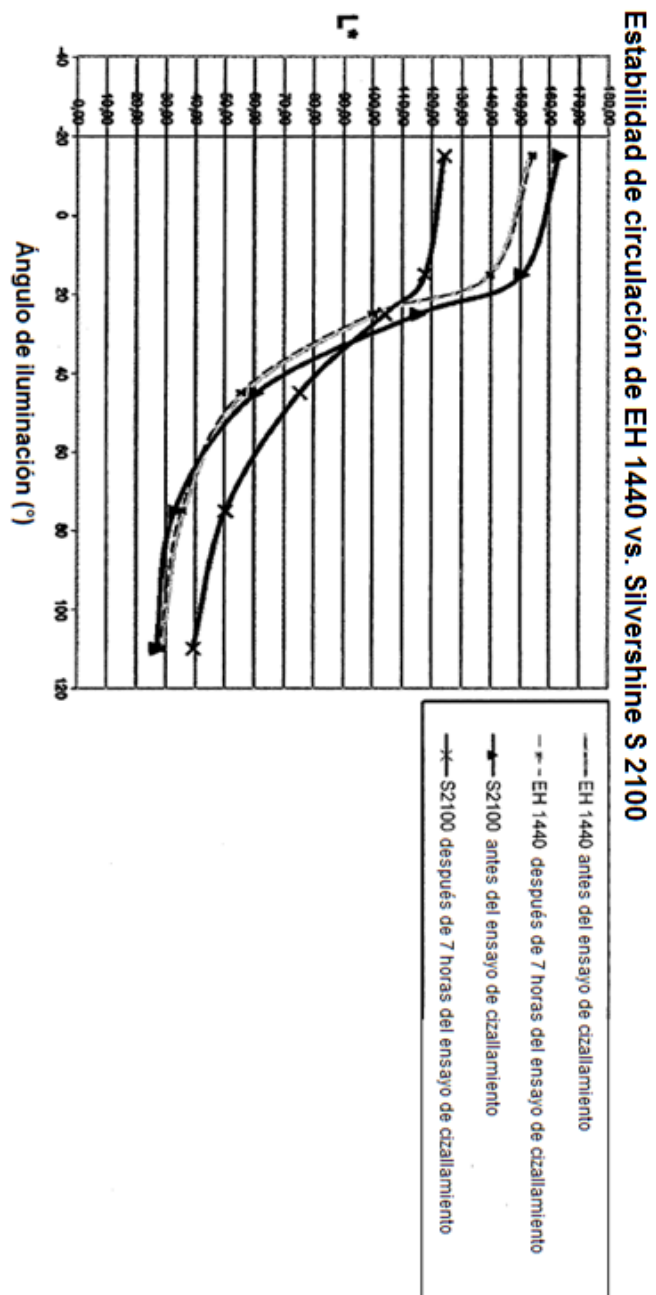


Fig. 3