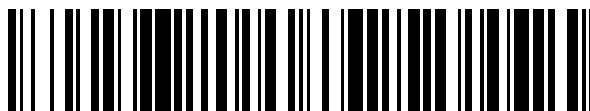


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 334**

51 Int. Cl.:

C09C 1/62 (2006.01)

C09C 1/00 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C09D 201/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2006 E 06811562 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 1950257**

54 Título: **Procedimiento de producción de un pigmento de metal recubierto con resina**

30 Prioridad:

31.10.2005 JP 2005316087

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

22.09.2015

73 Titular/es:

**TOYO ALUMINIUM KABUSHIKI KAISHA (100.0%)
6-8, Kyutaro-machi 3-chome, Chuo-ku, Osaka-shi
Osaka, 541-0056, JP**

72 Inventor/es:

**TERAO, WATARU;
TAKANO, YASUSHI y
SETOGUCHI, SHUNICHI**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 546 334 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

Procedimiento de producción de un pigmento de metal recubierto con resina

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de un pigmento de metal recubierto con resina en una pintura metálica o similar para su uso en el pintado de un metal o de un plástico. De forma más específica la presente invención se refiere a un procedimiento de producción de un pigmento de metal recubierto con resina que presenta excelente estabilidad de almacenamiento de pintura, en particular resistencia al agua cuando se usa como una pintura con base de agua, y muestra excelente resistencia química cuando se conforma en una película.

Técnica antecedente

- 10 A partir de una preocupación creciente por un problema ambiental, ha sido de atención creciente una pintura o una pintura en polvo con base de agua como pinturas de tipo ecológico sin uso de un disolvente orgánico. Incluso en el caso de estas pinturas se requiere propiedad decorativa metálica en un intervalo diverso de aplicaciones como en una pintura de base disolvente orgánico convencional, y por tanto es indispensable el uso de un pigmento de metal. En recubrimiento con polvo un artículo que se va a recubrir se ve limitado sustancialmente por aquellos que
15 contienen metal, debido a restricciones de recubrimiento electrostático y horneado a alta temperatura. Por otro lado cuando se usa un pigmento de metal para una pintura con base de agua, el pigmento de metal puede reaccionar con agua en la pintura y cambiar a negro o generar un gas hidrógeno en algunos casos, provocando así un problema de pobre estabilidad al almacenamiento de la pintura.

- 20 Las técnicas para la mejora de la estabilidad de almacenamiento de la pintura incluyen las siguientes: patente japonesa abierta a inspección pública nº 2-120368 (documento de patente 1) propone que se use una mezcla de un éster de organofosfato que presenta un residuo éster que contiene un grupo alifático saturado y que no contiene grupo alifático insaturado, y un éster de organofosfato que presenta un residuo éster que contiene un grupo alifático insaturado como un componente de pigmento. La patente japonesa abierta a inspección pública nº 6-57171 (documento de patente 2) propone que la superficie de una escama de aluminio sea recubierta con una película de
25 ácido molíbdico. La publicación internacional WO02/031061 de Pamphlet (documento de patente 3) propone un pigmento de aluminio capaz de formar una película derivada de ácido peroximolíbido, y por tanto contiene al menos una amina seleccionada entre una alquilamina, una arilamina, una alcanolamina y una alcoxilamina.

- 30 Sin embargo el pigmento de metal obtenido con estas técnicas es excelente en estabilidad al almacenamiento como una pintura con base de agua, pero es inferior en resistencia química cuando se forma en una película. De acuerdo con lo anterior el uso se limita prácticamente solo al caso donde se aplica sobrecubrimiento, y así hay un problema tal como baja versatilidad.

- Por otro lado, en recubrimiento de plástico de un teléfono celular y un ordenador personal, debido a que el artículo tiene que estar listo para uso ya tras el recubrimiento justamente desde el punto de vista del coste, se requiere también excelente resistencia química para la película en estas aplicaciones. Con el fin de solucionar el problema, la
35 patente japonesa abierta a inspección pública nº 62-081460 (documento de patente 4) propone un polvo de metal recubierto con un polímero de triacrilato de trimetilolpropano y/o trimetacrilato de trimetilolpropano y una pequeña cantidad de ácido acrílico y/o ácido metacrílico. La publicación de patente japonesa nº 01-049746 (documento de patente 5) propone un pigmento de metal recubierto con resina, en el que la superficie del pigmento de metal se recubre mediante adhesión fuerte con una resina altamente tridimensionalizada hecha de un ácido carboxílico insaturado polimerizable por radicales y/o un mono- o diéster de fosfato que presenta un enlace doble polimerizable por radicales y un monómero que presenta 3 o más enlaces dobles polimerizables por radicales, y la resistencia a álcalis es 1,0 o menos y el pigmento no se aglomera sustancialmente en un ensayo de estabilidad de resistencia
40 térmica. La patente japonesa abierta a inspección pública nº 64-040566 (documento de patente 6) propone una escama de aluminio que presenta superficie microscópicamente lisa, que está recubierta de forma uniforme con un copolímero obtenido mediante reacción de al menos dos compuestos seleccionados del grupo constituido por oligómeros y monómeros que presentan al menos un enlace doble polimerizable. La patente japonesa abierta a inspección pública nº 2005-146111 (documento de patente 7) propone un pigmento de aluminio recubierto con resina en el que la superficie de un material pigmento de aluminio es recubierta con un copolímero obtenido por polimerización de un monómero que presenta un enlace doble polimerizable, un monómero que presenta un enlace
45 doble polimerizable y un anillo de benceno, y ácido (met)acrílico.

- 50 Si bien estas tecnologías satisfacen las necesidades de mercado en la aplicación a una pintura de base disolvente orgánico, permanece el problema de que la resistencia al agua no es suficiente en la aplicación a una pintura con base de agua. Habitualmente la resistencia química no puede mejorarse con un tratamiento de superficie para la mejora de la resistencia al agua, mientras que la resistencia al agua no puede mejorarse con un tratamiento de superficie para la mejora de la resistencia química. Como consecuencia es difícil alcanzar ambas resistencia al agua y resistencia química a un nivel suficientemente practicable.

Como una técnica de tratamiento de superficie que combina resistencia al agua y resistencia química, la publicación internacional WO 96/038506 de Pamphlet (documento de patente 8) propone un pigmento de metal recubierto con resina, en el que se usan (A) al menos un tipo seleccionado entre un ácido carboxílico insaturado polimerizable por radicales, y/o un mono- o diéster de fosfato o fosfonato que presenta un enlace doble polimerizable por radicales, y/o un agente de acoplamiento que presenta un enlace doble polimerizable por radicales, (B) un monómero que presenta 3 o más enlaces dobles polimerizables por radicales y (C) un iniciador de polimerización, que se produce por adición del componente (A) primero para tratar el pigmento de metal, y luego adición gradual de al menos uno de los componentes (B) y (C) para formar una capa de resina polimerizada sobre la superficie. La patente japonesa abierta a inspección pública nº 2000-044835 (documento de patente 9) propone un pigmento de metal recubierto con resina que se prepara mediante dispersión de un pigmento de metal mediante un procedimiento de aplastamiento de película por deposición de vapor químico en un disolvente orgánico, adición de (A) al menos un tipo seleccionado de un ácido carboxílico insaturado polimerizable por radicales, un mono- o diéster de fosfato o fosfonato que presenta un enlace doble polimerizable por radicales y un agente de acoplamiento que presenta un enlace doble polimerizable por radicales, y luego adición de (B) un monómero que presenta 3 o más enlaces dobles polimerizables por radicales y (C) un iniciador de polimerización, en el que se añade gradualmente al menos uno de los componentes (B) y (C) seguido de polimerización.

Sin embargo en los anteriores documentos de patente se evalúa la resistencia al agua con una cantidad de gas generada medida a 50° C durante 24 horas usando una pintura que presenta un pH ajustado a 9,5. En estas condiciones se evalúa sustancialmente la resistencia a álcalis y por tanto la resistencia al agua no se evalúa de forma apropiada. En años recientes el pH de una pintura con base de agua se ajusta habitualmente dentro de un intervalo de aproximadamente 7,5 a 8,8, y se evalúa habitualmente la resistencia al agua mediante la generación de gas durante al menos varios años.

En otras palabras, las necesidades de una pintura metálica con base de agua ecológica de gran versatilidad van en aumento, pero la técnica capaz de alcanzar tanto la resistencia al agua como la resistencia química nunca se ha completado a un nivel suficientemente practicable.

Documento de patente 1: patente japonesa abierta a inspección pública nº 2-120368

Documento de patente 2: patente japonesa abierta a inspección pública nº 6-57171

Documento de patente 3: publicación internacional WO02/031061 de Pamphlet

Documento de patente 4: patente japonesa abierta a inspección pública nº 62-081460

Documento de patente 5: publicación de patente japonesa nº 01-049746

Documento de patente 6: patente japonesa abierta a inspección pública nº 64-040566

Documento de patente 7: patente japonesa abierta a inspección pública nº 2005-146111

Documento de patente 8: publicación internacional WO96/038506 de Pamphlet

Documento de patente 9: patente japonesa abierta a inspección pública nº 2000-044835.

Adicionalmente, del documento WO 1996/38506 A1 se conoce un pigmento metálico recubierto con resina que se prepara con uso de (A) al menos un miembro seleccionado entre ácidos carboxílicos insaturados polimerizables por radicales, mono- y di-ésteres de ácido fosfórico y de ácido fosfónico que presentan cada uno un enlace doble polimerizable por radicales y agentes de acoplamiento que presentan cada uno un enlace doble polimerizable por radicales, (B) un monómero que presenta tres o más enlaces dobles polimerizables por radicales y (C) un iniciador de polimerización de acuerdo con un procedimiento caracterizado por tratamiento de un pigmento metálico con el componente (A) y después de esto formación de una capa de resina en la superficie del pigmento resultante mediante adición gradual de al menos uno de los componentes (B) y (C) para provocar la polimerización.

Del documento JP 2000-44835 A se conoce un procedimiento para la producción de un pigmento metálico recubierto con resina usando un pigmento metálico producido por desintegración de una película depositada físicamente, dispersando el pigmento en un disolvente orgánico, adición de (A) al menos un tipo de sustancias seleccionadas de ésteres de un ácido carboxílico insaturado polimerizable, ácido fosfórico que presenta enlace doble polimerizable por radicales, etc., y un agente acoplamiento específico, adición de (B) un monómero que presenta ≥ 3 enlaces dobles polimerizables por radicales y (C) un iniciador de polimerización y polimerización de los monómeros mientras se añade lentamente el componente B y/o el componente C.

El documento JP 62-253668 A muestra un pigmento metálico (pref. pigmento de aluminio) que está dispersado en un disolvente orgánico (por ejemplo, disolvente mineral); la dispersión resultante no está incorporada con un ácido carboxílico no saturado polimerizable por radicales (por ejemplo, ácido acrílico) y/o mono- o diésteres de ácido fosfórico (pref. fosfato de 2-metacrililoiloxietilo), se agita el sistema resultante preferiblemente a 30-80 grados centígrados durante más de o exactamente 10 min. seguido de adición de un monómero que contiene al menos tres

enlaces dobles polimerizables por radicales (por ejemplo, trimetacrilato de trimetilolpropano) y un iniciador para llevar a cabo la polimerización, obteniendo de este modo el pigmento objetivo con un índice de resistencia a álcalis menor o igual a 1,0 recubierto en superficie con la resina formada anteriormente.

Descripción de la invención

5 Problemas a resolver con la invención

Un objeto de la presente invención es solventar los anteriores problemas y proporcionar un pigmento de metal recubierto con resina capaz de mejorar la estabilidad de la pintura, en particular la resistencia al agua de una pintura con base de agua y asegurar la resistencia química de una película formada por aplicación de la pintura con base de agua a un nivel suficientemente practicable y una pintura con base de agua ecológica y de alta versatilidad usando el pigmento de metal recubierto con resina.

Medios para solucionar los problemas

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de un pigmento de metal recubierto con resina que incluye una etapa de adsorción que pone en contacto una solución de un componente de éster de fosfato (A) que contiene mono- o diésteres de fosfato que presenta un enlace doble polimerizable por radicales, o un líquido de dispersión que contiene el componente de éster fosfato (A) dispersado en un disolvente en contacto con un pigmento de metal para preparar un pigmento de metal que adsorbe éster de fosfato que contiene un éster de fosfato adsorbido en la superficie de dicho pigmento de metal; una etapa de preparación de suspensión para la preparación de una suspensión para polimerización obtenida por dispersión de dicho pigmento de metal que adsorbe éster de fosfato en un disolvente para la polimerización y disolución de un componente de polimerización (B) que incluye un monómero y/o un oligómero que presenta al menos un enlace doble polimerizable en el disolvente para polimerización; y una etapa de recubrimiento de polimerización de dicho componente de polimerización (B) para formar una capa de recubrimiento de resina en la superficie del pigmento de metal que adsorbe el éster de fosfato, en el que el líquido de dispersión se obtiene mezclando una solución obtenida disolviendo el componente éster de fosfato (A) en un primer disolvente, con un segundo disolvente, y el disolvente para polimerización es un disolvente que presenta solubilidad a 25° C del componente éster de fosfato (A) de 10 g o menos respecto a 100 g del disolvente.

La presente invención también se refiere a un procedimiento de producción de un pigmento de metal recubierto con resina, en el que la etapa de preparación de la suspensión incluye las etapas de preparación de una suspensión de pigmento en la que el pigmento de metal que adsorbe éster de fosfato se dispersa en el disolvente para polimerización, y se mezcla el componente de polimerización (B) con la suspensión de pigmento.

La presente invención también se refiere a un procedimiento de producción de un pigmento de metal recubierto con resina, que incluye además, tras la etapa de adsorción, una etapa de polimerización del éster de fosfato adsorbido en el pigmento de metal que adsorbe éster de fosfato.

La presente invención también se refiere a un procedimiento de producción de pigmento de metal recubierto con resina, en el que se usa un disolvente polar como el disolvente en la solución del componente de éster de fosfato (A).

La presente invención también se refiere a un procedimiento de producción de un pigmento de metal recubierto con resina, en el que se usa el mismo tipo de disolvente que el segundo disolvente y el disolvente de polimerización.

La presente invención también se refiere a un procedimiento de producción de un pigmento de metal recubierto con resina, en el que el componente de éster de fosfato (A) es fosfato de ácido 2-metacrililoiloxietílico.

La presente invención también se refiere a un procedimiento de producción de un pigmento de metal recubierto con resina, en el que un contenido de fósforo por unidad de área superficial del pigmento de metal recubierto con resina se encuentra dentro de un intervalo de 0,05 a 1,3 mg/m².

La presente invención también se refiere a un procedimiento de producción de un pigmento de metal recubierto con resina, en el que el componente de polimerización (B) incluye un monómero que presenta al menos dos enlaces dobles polimerizables.

Efectos de la invención

De acuerdo con la presente invención es posible proporcionar un pigmento de metal recubierto con resina capaz de conseguir estabilidad al almacenamiento, en particular resistencia al agua cuando se usa como una pintura con base de agua y resistencia química de una película a un nivel suficientemente practicable.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista esquemática que muestra un equipo usado para la medición de una cantidad de gas hidrógeno generado.

La figura 2 es un gráfico que muestra una relación entre Log (tiempo transcurrido) (segundos) y la cantidad de gas generada, medida usando el equipo mostrado en la figura 1.

Descripción de los signos de referencia

- 5 11: Reactor, 12: tapón roscado, 13: grifo de dos vías, 14: baño seco con agitador, 15,18: tubo de Teflón (marca comercial registrada), 17: baño de agua, 19: cilindro de medición

Mejores modos para llevar a cabo la invención

10 Un procedimiento para la producción de un pigmento de metal recubierto con resina de la presente invención se caracteriza por adsorción uniforme de un éster de fosfato que presenta un enlace doble polimerizable por radicales sobre la superficie de un pigmento de metal para formar una capa de recubrimiento de resina, e incluye una etapa de adsorción de puesta en contacto de una solución de un componente de éster de fosfato (A) que contiene mono- o diésteres de fosfato que presentan un enlace doble polimerizable por radicales, o un líquido de dispersión que contiene el componente de éster de fosfato (A) dispersado en un disolvente en contacto con un pigmento de metal para preparar un pigmento de metal que adsorbe éster de fosfato que contiene un éster de fosfato adsorbido en la superficie del pigmento de metal, una etapa de preparación de suspensión para la preparación de una suspensión para polimerización, obtenida por dispersión del pigmento de metal que adsorbe éster de fosfato en un disolvente para la polimerización y disolución de un componente de polimerización (B) que incluye un monómero y/o un oligómero que presenta al menos un enlace doble polimerizable en el disolvente para polimerización; y una etapa de recubrimiento de polimerización del componente de polimerización (B) para formar una capa de recubrimiento de resina en la superficie del pigmento de metal que adsorbe éster de fosfato.

20 Es decir, en la presente invención el éster de fosfato se adsorbe sobre la superficie del pigmento de metal y luego se forma la capa de recubrimiento con resina. El éster de fosfato usado en la presente invención sirve como un inhibidor de la corrosión para la superficie del pigmento de metal, mientras que la capa de recubrimiento con resina usada en la presente invención presenta una acción de mejora de la resistencia química del pigmento de metal. De acuerdo con lo anterior el procedimiento de adsorción uniforme del éster de fosfato sobre la superficie del pigmento de metal y luego formación uniforme de la capa de recubrimiento con resina sobre el pigmento de metal de adsorción de éster de fosfato proporciona un pigmento de metal recubierto con resina para impartir excelente resistencia al agua cuando se usa como una pintura y excelente resistencia química cuando se forma en una película.

30 El componente éster de fosfato (A) usado en la presente invención se adsorbe sobre la superficie del pigmento de metal mediante la acción de adsorción de un grupo OH en la molécula en la superficie del pigmento de metal. Por otro lado el compuesto éster de fosfato (A) usado en la presente invención presenta un enlace doble polimerizable por radicales, y el componente de polimerización (B) usado en la presente invención presenta al menos un enlace doble polimerizable. Por tanto, el éster de fosfato adsorbido en la superficie del pigmento de metal en la etapa de adsorción forma un enlace covalente con el componente de polimerización (B) en la siguiente etapa de recubrimiento, y así ejerce el efecto de mostrar fuerte adhesividad entre el pigmento de metal y la capa de recubrimiento de resina con el éster fosfato interpuesto entre ellos.

<Etapa de adsorción>

40 En la etapa de adsorción en el procedimiento de producción de la presente invención se pone en contacto una solución del componente éster de fosfato (A) o un líquido en dispersión constituido por el componente éster de fosfato (A) dispersado en un disolvente con el pigmento de metal. El líquido en dispersión se prepara disolviendo el componente éster de fosfato (A) en un primer disolvente y luego mezclando la solución resultante con un segundo disolvente. El procedimiento hace posible dispersar finamente el componente éster de fosfato (A) en el líquido en dispersión. Es decir, debido a que el componente éster de fosfato (A) se pone en contacto con el pigmento de metal en un estado de disolución o estado finamente dispersado en la presente invención, el éster de fosfato se adsorbe uniformemente sobre la superficie del pigmento de metal.

50 Ya que el procedimiento de tratamiento en el que el éster de fosfato se pone en contacto con el pigmento de metal en un estado de disolvente usando un disolvente que disuelve el componente éster de fosfato (A), con lo que se adsorbe de forma uniforme el éster de fosfato, por ejemplo, se puede ejemplificar el siguiente procedimiento. El pigmento de metal se encuentra frecuentemente comercialmente disponible en una forma de pasta que contiene disolvente(s) tales como hidrocarburo alifático y/o un hidrocarburo aromático, solo o en combinación de dos o más tipos de estos disolventes como un disolvente de mezcla. Estos disolventes son habitualmente aquellos que no disuelven un mono- o di-éster de fosfato que presenta un enlace doble polimerizable por radicales (no disolvente) o que disuelve pero presenta baja solubilidad (pobre disolvente).

55 Un procedimiento para la preparación de la solución del componente éster de fosfato (A) en la presente invención incluye un procedimiento de reemplazo preliminar de un disolvente en una pasta de pigmento de metal con un disolvente que disuelva el componente éster de fosfato (A), seguido de adición del componente éster de fosfato (A) y

luego amasado. El componente éster de fosfato (A) se puede añadir como tal o tras diluir con un disolvente que disuelve el componente éster de fosfato (A).

Es también posible usar un procedimiento en el que la pasta de pigmento de metal se diluye con un disolvente que disuelve el componente éster de fosfato (A) y se añade a este el componente éster de fosfato (A), y luego se amasa o agita la mezcla. Sin embargo, en este caso, un hidrocarburo alifático o hidrocarburo aromático o la mezcla disolvente de los mismos (es decir, un disolvente pobre para el componente éster de fosfato (A)) originado de la pasta de pigmento de metal y un disolvente que disuelve el componente éster de fosfato (A) (es decir, un buen disolvente para el componente éster de fosfato (A)) se destinan a ser mezclados en el sistema. Por lo tanto es necesario que la cantidad de buen disolvente que se va a añadir sea controlada para que la composición permita que el componente éster de fosfato (A) sea disuelto.

Es también posible usar un procedimiento en el que la pasta de pigmento de metal se reemplaza preliminarmente con un buen disolvente para el componente éster de fosfato (A), la pasta de pigmento de metal se dispersa en el buen disolvente para hacer una suspensión, y se añade el compuesto éster de fosfato (A) a la suspensión resultante con agitación. En este procedimiento se puede llevar a cabo directamente la próxima reacción de polimerización, o se puede aislar el pigmento de metal que adsorbe el éster de fosfato en una forma de pasta mediante filtración y luego se suministra a la siguiente etapa. En el caso de llevar a cabo la operación de filtración cuando la cantidad del componente éster de fosfato (A) que se va a añadir supera la cantidad de adsorción saturada del componente éster de fosfato (A) sobre una partícula de pigmento, el componente éster de fosfato (A) en exceso se desecha fuera del sistema junto con el filtrado.

Es también posible usar un procedimiento en el que la pasta de pigmento de metal se dispersa en un buen disolvente para el componente éster de fosfato (A) de modo que se prepare una suspensión, y el componente éster de fosfato (A) se añade a la suspensión resultante con agitación. En este procedimiento debido a que un pobre disolvente originado de la pasta de pigmento de metal y un buen disolvente terminan por mezclarse en el sistema, la cantidad de buen disolvente necesita ser controlada de modo que tenga una composición que permita al componente éster de fosfato (A) ser disuelto. Es posible que la suspensión sea servida directamente para la siguiente reacción de polimerización o que la suspensión sea filtrada para aislar el pigmento de metal que adsorbe éster de fosfato en una forma de pasta. En el caso de llevar a cabo la operación de filtración cuando la cantidad del componente éster de fosfato (A) que se va a añadir supera la cantidad de adsorción saturada del componente éster de fosfato (A) sobre la partícula de pigmento, el componente éster de fosfato (A) en exceso se desecha fuera del sistema junto con el filtrado.

Cuando se usa un líquido en dispersión del componente éster de fosfato (A) en la presente invención, la etapa de adsorción se puede llevar a cabo como sigue. El componente éster de fosfato (A) se disuelve en un primer disolvente, y la solución resultante se mezcla con un segundo disolvente para preparar un líquido en dispersión en el que el componente éster de fosfato (A) está finamente dispersado. En este caso se usa como primer disolvente un buen disolvente para el componente éster de fosfato (A), mientras que se usa un pobre disolvente para el componente éster de fosfato (A) o un disolvente que no disuelve el componente éster de fosfato (A) en absoluto, como segundo disolvente.

Es posible usar un procedimiento en el que la pasta de pigmento de metal se reemplaza preliminarmente con el segundo disolvente, la pasta de pigmento de metal se dispersa en el segundo disolvente para hacer una suspensión, y el líquido en dispersión del componente éster de fosfato (A) o una solución que contiene el componente éster de fosfato (A) y el primer disolvente se añade lentamente a la suspensión resultante durante 10 minutos o más con agitación. De acuerdo con el procedimiento la fase separada de componente éster de fosfato (A) en el segundo disolvente se adsorbe de forma uniforme sobre toda la superficie del pigmento de metal. Es posible bien que la siguiente reacción de polimerización se lleve a cabo tras la etapa de adsorción como tal, o bien que el pigmento de metal que adsorbe éster de fosfato se aisle en una forma de pasta por filtración y luego suministrarse a la siguiente etapa. Sin embargo en el caso de llevar a cabo la operación de filtración cuando la cantidad del componente éster de fosfato (A) que se va a añadir supera la cantidad de adsorción saturada del componente éster de fosfato (A) sobre la partícula de pigmento, el componente éster de fosfato (A) en exceso se desecha fuera del sistema junto con el filtrado.

Es también posible usar un procedimiento en el que la pasta de pigmento de metal se dispersa como tal en el segundo disolvente para hacer una suspensión, un líquido en dispersión del componente éster de fosfato (A) o una solución que contiene el componente éster de fosfato (A) y el primer disolvente se añade lentamente a la suspensión resultante durante 10 minutos o más con agitación, y el componente éster de fosfato (A) separado de fase se adsorbe sobre la superficie del pigmento de metal. En este procedimiento debido que un disolvente pobre originado de la pasta de pigmento de metal y el segundo disolvente terminan por mezclarse en el sistema, la cantidad del segundo disolvente necesita ser controlada de modo que presente una composición que permita al componente éster de fosfato (A) mantener un estado finamente dispersado. Es posible bien que la suspensión se sirva directamente a la siguiente reacción de polimerización, o que la suspensión sea filtrada para aislar el pigmento de metal de adsorción de éster de fosfato en una forma de pasta. En la etapa acompañada por la operación de filtración cuando la cantidad del componente éster de fosfato (A) que se va a añadir supera la cantidad de adsorción

saturada del componente éster de fosfato (A) para la partícula de pigmento, el componente éster de fosfato (A) en exceso se desecha fuera del sistema junto con el filtrado.

La pasta o suspensión en la que el componente éster de fosfato (A) se adsorbe sobre el pigmento de metal en la etapa de adsorción se usa para una siguiente etapa de polimerización. La pasta o suspensión obtenida en la etapa de adsorción se puede usar como tal o se puede someter a reemplazo de disolvente antes del uso. Por ejemplo, cuando la cantidad del componente éster de fosfato (A) que se va a añadir supera la cantidad de adsorción saturada del componente éster de fosfato (A) sobre la partícula de pigmento, si la pasta o suspensión resultante se dispersa preliminarmente en un disolvente pobre para el componente éster de fosfato (A), el componente éster de fosfato (A) en exceso se separa de fase o precipita para ser adsorbido sobre el pigmento de metal. Así pues, el componente éster de fosfato (A) en exceso no se desecha fuera del sistema por filtración. El reemplazo de disolvente se puede llevar a cabo para un fin de este tipo o restringirse a la siguiente etapa de polimerización.

La presente invención puede incluir además una etapa de polimerización del éster de fosfato adsorbido por el pigmento de metal de adsorción de éster de fosfato tras la etapa de adsorción. En este caso, el éster de fosfato se puede adsorber más fuertemente sobre la superficie del pigmento de metal. Cuando se usa un líquido en dispersión del componente éster de fosfato (A) se puede añadir un agente dispersante para el primer o segundo disolvente, en caso necesario, para el fin de acelerar la dispersión final del componente éster de fosfato (A).

<Pigmento de metal>

Ejemplos del pigmento de metal incluyen, pero sin limitarse a estos, copos de metal tal como aluminio, cinc, cobre, bronce, níquel, titanio y acero inoxidable, y copos de aleaciones de los mismos. Entre estos pigmentos de metal, una escama de aluminio es particularmente preferido debido a que es excelente en lustre metálico y es caro, y es también fácil de manipular debido al bajo peso específico.

El pigmento de metal está preferiblemente en una forma de copos para uso como un pigmento para una pintura metálica. El tamaño de partícula medio del pigmento de metal es preferiblemente de aproximadamente 1 a 100 μm , en general, y más preferiblemente de 3 a 60 μm . El espesor medio del pigmento de metal es preferiblemente de aproximadamente 0,01 a 5 μm , en general, y más preferiblemente de 0,02 a 2 μm .

Cuando el tamaño medio de partícula del pigmento es 1 μm o más, el aspecto metálico o aspecto brillante es excelente, y cuando el tamaño medio de partícula es 100 μm o menos, una partícula en copos es menos probable que se despegue de la superficie de la película y la suavidad o brillo de la superficie de la película es favorable. Cuando el espesor medio del pigmento de metal es 0,01 μm o más hay ventajas tales como mayor resistencia y excelente procesabilidad durante las etapas de producción, y cuando el espesor medio es 5 μm o menos, hay ventajas tales como el bajo coste de producción además de excelente suavidad o brillo sobre la superficie de la pintura.

El tamaño medio de partícula del pigmento de metal se determina mediante cálculo de una media de volumen fuera de los datos de distribución del tamaño de partícula medida mediante un procedimiento de medición de distribución del tamaño de partícula conocido tal como difracción láser, un tamiz de micromalla o procedimiento de conteo Coulter. Además el espesor medio se calcula a partir del poder de cubrición y densidad del pigmento de metal.

Sobre la superficie del pigmento de metal usado en la presente invención se puede absorber un adyuvante de molienda añadido tras la molienda. Ejemplos de adyuvante de molienda incluyen ácidos grasos tales como ácido oleico y ácido esteárico, aminas alifáticas, amidas alifáticas, alcoholes alifáticos y compuestos éster. Estas sustancias presentan efectos de supresión de oxidación innecesaria sobre la superficie del pigmento de metal y mejora del lustre. La cantidad de adsorción del adyuvante de molienda es preferiblemente menor de 2 partes en peso en base a 100 partes en peso del pigmento de metal. Cuando la cantidad es menor de 2 partes en peso hay una ventaja en cuanto a que el lustre de superficie tiende menos a la degradación.

Con el fin de proporcionar diversos colores al pigmento de metal usado en la presente invención se pueden adherir diversos colorantes y pigmentos de color a la superficie del pigmento de metal.

Ejemplos del colorante y del pigmento colorante incluyen, pero sin limitarse particularmente a estos, quinacridona, diceto-pirrol-pirroles, isoindolinona, indantrona, perileno, perinona, antraquinona, dioxazina, benzoimidazolona, trifenilmetano quinoftalona, antrapirimidina, cromo amarillo, mica perla, mica perla transparente, mica coloreada, mica de interferencia, ftalocianina, ftalocianina halogenada, pigmentos azo (complejos de metal de azometina, pigmentos azo condensados), óxidos de titanio, negro de carbono, óxido de hierro, ftalocianina de cobre, pigmentos policíclicos condensados, y similares.

Un procedimiento de adherencia de un pigmento de color al pigmento de metal usado en la presente invención no se ve limitado de forma particular, pero es preferiblemente un procedimiento en el que se recubre un pigmento de color con un agente dispersante y el pigmento de color resultante se mezcla con el pigmento de metal en un disolvente no polar con agitación para adherir el pigmento de color al pigmento de metal.

Como el agente dispersante se usan preferiblemente ácidos carboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico, benzoato de vinilo, ácido salicílico, ácido antranílico, ácido m-aminobenzoico, ácido p-aminobenzoico, ácido 3-amino-4-metilbenzoico, ácido 3,4-diaminobenzoico, ácido p-aminosalicílico, ácido 1-naftoico, ácido 2-naftoico, ácido nafténico, ácido 3-amino-2-naftoico, ácido cinámico y ácido aminocinámico; compuestos amino tales como etilendiamina, trimetilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, 1,10-diaminodecano, 1,12-diaminododecano, o-fenilendiamina, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, 1,8-diaminonaftaleno, 1,2-diaminociclohexano, estearilpropilendiamina, N-β-(aminoetil)-y-aminopropiltrimetoxisilano y N-β-(aminoetil)-y-aminopropilmetildimetoxisilano; compuestos quelato de aluminio o titanio; y similares.

De forma similar, con el fin de proporcionar diversos colores al pigmento de metal usado en la presente invención se puede formar una película de interferencia o similar sobre la superficie del pigmento de metal. El procedimiento no se ve particularmente limitado. Sin embargo, por ejemplo, con el fin de formar una película de oxidación por interferencia óptica sobre la superficie de cada partícula del pigmento de metal, el procedimiento es preferiblemente un procedimiento en el que el pigmento de metal se calienta a aproximadamente 300 a 700° C en una atmósfera donde la cantidad de oxígeno se controla para formar una película de oxidación con aire sobre la superficie, o un procedimiento de recubrimiento del pigmento de metal en una forma de escama con un precursor de un óxido de un metal de transición o similar, seguido de termólisis.

<Componente éster de fosfato (A)>

En general se conoce que ácido fosfórico o un mono- o di-éster de fosfato se adsorbe sobre la superficie de un metal para actuar como un inhibidor de la corrosión de metal de tipo adsorción. El mono- y/o diéster de fosfato que presenta un enlace doble polimerizable por radicales usado como un componente éster de fosfato (A) en la presente invención es una sustancia que presenta ambas funciones de inhibidor de corrosión de metal de tipo adsorción y polimerizabilidad por radicales. La resistencia al agua como una de las propiedades que tiene el pigmento de metal recubierto con resina preparado por la presente invención se considera que es alcanzado mediante adsorción uniforme del componente éster de fosfato (A) sobre la superficie del pigmento de metal para polimerizar.

Ejemplos específicos del componente éster de fosfato (A) preferible usado en la presente invención incluyen fosfato de ácido 2-metacrililoioxietílico, fosfato de ácido di-2-metacrililoioxietílico, fosfato de ácido tri-2-metacrililoioxietílico, fosfato de ácido 2-acrililoioxietílico, fosfato de ácido di-2-acrililoioxietílico, fosfato de ácido tri-2-acrililoioxietílico, difenil-fosfato de ácido 2-metacrililoioxietílico, fosfato de ácido difenil-2-acrililoioxietílico, fosfato de ácido dibutil-2-metacrililoioxietílico, fosfato de ácido dibutil-2-acrililoioxietílico, fosfato de ácido dioctil-2-metacrililoioxietílico, fosfato de ácido dioctil-2-metacrililoioxietílico, fosfato de ácido dioctil-2-acrililoioxietílico, fosfato de ácido 2-metacrililoioxipropílico, fosfonato de bis(2-cloroetil)vinílico, fosfonosuccinato de dialildibutilo, y similares. Estos componentes de éster de fosfato se pueden usar solos o en combinación de dos o más tipos. Ejemplos del componente éster de fosfato (A) más preferibles son monoésteres fosfóricos tales como fosfato de ácido 2-metacrililoioxietílico y fosfato de ácido 2-acrililoioxietílico. De forma particular se usa preferiblemente fosfato de ácido 2-metacrililoioxietílico.

El componente éster de fosfato (A) de la presente invención puede estar constituido solo por mono- y/o di-ésteres de fosfato que presentan capacidad de polimerización por radicales, pero puede contener además mono- y/o diésteres de fosfato que no presentan enlace doble polimerizable por radicales. Ejemplos de mono- y/o diésteres de fosfato que no presentan enlace doble polimerizable por radicales incluyen fosfato de ácido metílico, fosfato de ácido etílico, fosfato de ácido butílico, fosfato de ácido isodecílico, fosfato de ácido fenílico, fosfato de ácido 2-etilhexílico, fosfato de ácido laurílico, fosfato de ácido estearílico, fosfato de ácido oleico, fosfato de ácido dimetílico, fosfato de ácido dietílico, fosfato de ácido dibutílico, fosfato de ácido diisodecílico, fosfato de ácido di-2-etihexílico, fosfato de ácido dilaurílico, fosfato de ácido diestearílico, fosfato de ácido dioleico, y similares.

<Disolvente para solución del componente éster de fosfato (A)>

Como un disolvente para la preparación de una solución del componente éster de fosfato (A) usado en la presente invención se puede usar un disolvente que disuelve el componente éster de fosfato (A), y se pueden usar un disolvente simple o un disolvente en mezcla de dos o más tipos de los disolventes. Un disolvente preferido difiere en función de la composición del componente éster de fosfato (A), y se puede seleccionar un disolvente óptimo en vista de la combinación con el componente éster de fosfato (A) que se va a usar.

Debido a que una unidad de ácido fosfórico muestra fuerte polaridad el disolvente que disuelve el componente éster de fosfato (A) se limita a un disolvente polar, y se recomiendan cetonas y alcoholes. Entre disolvente polares son inadecuados el agua y disolventes básicos. En el caso de uso de agua cuando se usa un pigmento de aluminio o similar como el pigmento de metal, se hacen reaccionar agua y aluminio para generar gas hidrógeno. En el caso de uso de un disolvente básico, debido a que el disolvente básico forma una sal junto con una unidad ácida de ácido fosfórico, el componente éster de fosfato (A) puede ser insolubilizado o puede fracasar en ser adsorbido sobre la superficie del pigmento de metal.

Como el anterior disolvente, se usan preferiblemente disolventes que presentan un valor SP dentro de un intervalo de 9,1 a 13, más preferiblemente de 9,2 a 10,0. Se prefiere el disolvente que presenta un valor SP dentro del

anterior intervalo debido a que es particularmente excelente en solubilidad para el componente éster de fosfato (A) usado en la presente invención. Eventualmente el valor SP en la presente invención denota un parámetro de solubilidad.

- 5 Como el anterior disolvente se usa preferiblemente el disolvente que disuelve 50 g o más del componente éster de fosfato (A) en 100 g del disolvente a 25° C, y se usa preferiblemente también el disolvente capaz de disolver el componente éster de fosfato (A) en el disolvente a cualquiera relación dada. En este caso se puede preparar una solución que contiene el componente éster de fosfato (A) a una concentración deseada, y con ello se puede adsorber una cantidad suficiente del éster de fosfato sobre la superficie del pigmento de metal.

- 10 Ejemplos del disolvente preferido incluyen metanol, etanol, 1-propanol, alcohol isopropílico, n-butanol, s-butanol, t-butanol, glicerina, alcohol alílico, etilenglicol, etilenglicolmonoetiléter, etilenglicol monometiléter, etilenglicolmonometoximetiléter, dietilenglicol, acetona, acetilacetona, metiletilcetona, dietilcetona, ciclohexanona, alcohol diacetónico, metilisobutilcetona, metil-n-butilcetona, metil-n-propilcetona, dimetilsulfóxido, y similares.

<Primer disolvente>

- 15 Como el primer disolvente se usa preferiblemente un disolvente capaz de server como un buen disolvente para el componente éster de fosfato (A), y se usa preferiblemente el mismo disolvente que el disolvente en la solución del componente éster de fosfato (A).

<Segundo disolvente>

- 20 Como el segundo disolvente preferido se usa preferiblemente un disolvente capaz de proporcionar un líquido en dispersión, en el que se dispersa finamente el componente éster de fosfato (A) mediante mezcla de una solución que contiene el componente de éster de fosfato (A) y el primer disolvente con el disolvente. Se prefiere que el segundo disolvente en efecto no disuelve el componente éster de fosfato (A), y más específicamente, la solubilidad del componente éster de fosfato (A) en 100 g del segundo disolvente es de 10 g o menos a 25° C.

- 25 Un valor SP preferido del segundo disolvente se encuentra dentro de un intervalo de 7,2 a 9,0, y de forma más preferida de 7,3 a 8,8, si bien puede diferir de acuerdo con la combinación con un valor SP del primer disolvente que disuelve el componente éster de fosfato (A) o la proporción de uso. Cuando el valor SP se encuentra dentro de un intervalo de 7,2 a 9,0 la compatibilidad con el primer disolvente que disuelve el componente éster de fosfato (A) en el líquido de dispersión se vuelve más fina, permitiendo que el éster de fosfato sea adsorbido en la superficie del pigmento de metal de forma uniforme.

- 30 Debido a la combinación del primer disolvente y el segundo disolvente se prefiere que la proporción del primer disolvente en el disolvente mezcla llegue a 2% en peso o más a 25° C, ya que la partícula en dispersión del componente éster de fosfato (A) se vuelve más fina. Cuando la proporción es menor de 2% en peso el tamaño de la partícula en dispersión comienza a ser mayor, y tiende a darse la aglomeración del pigmento. Es más preferido que la proporción sea 10% en peso o más. Eventualmente la proporción se puede determinar menor de 100% en peso, y puede ser una composición con la que el componente éster de fosfato (A) se disperse finamente en el disolvente mezcla.

<Cantidad de componente éster de fosfato (A) usada>

- 40 Debido a que la cantidad del componente éster de fosfato (A) que se va a usar se determina de acuerdo con la proporción respecto a la cantidad del pigmento de metal que se va a usar, la cantidad por unidad de masa del pigmento de metal se establece aquí. Se prefiere que la cantidad del componente éster de fosfato (A) que se va a usar sea de 0,2 a 3,0 veces, más preferiblemente de 1,0 a 2,0 veces, la cantidad de adsorción saturada del éster de fosfato para el pigmento de metal que se va a usar. Cuando es 0,2 veces o más se obtiene un buen efecto de mejora de la resistencia al agua debido a la contribución del éster de fosfato, y cuando es 3,0 veces o menos el pigmento de metal que adsorbe éster de fosfato es menos probable que se disperse pobremente y así la apariencia de color pobre es menos probable que tenga lugar por la aglomeración del pigmento. La cantidad de adsorción saturada se considera en general que se encuentra dentro de un intervalo de aproximadamente 0,5 a 5% en peso respecto a la masa del pigmento de metal, si bien no pueden determinarse categóricamente cuando cambia de acuerdo con esto, un tipo de un pigmento de metal, un área de superficie específica, un tipo de un componente de éster de fosfato (A) que se va a adsorber, una temperatura de adsorción y similares.

- 50 La cantidad de adsorción saturada del éster de fosfato se puede medir simplemente mediante el siguiente procedimiento. Se reemplaza un disolvente de una pasta de pigmento de metal con un disolvente (a) que disuelve de forma favorable el éster de fosfato. Se disuelve un éster de fosfato en exceso en el disolvente (a) en base a la cantidad de adsorción saturada estimada, y el pigmento de metal reemplazado con el disolvente (a) se dispersa para hacer una suspensión. La suspensión se agita para adsorber el éster de fosfato sobre el pigmento de metal. Se filtra la suspensión y se lava por completo el residuo (es decir, el pigmento de metal) con el disolvente (a). Se seca la suspensión resultante para hacer una muestra en polvo y se mide el contenido en fósforo de la muestra, por ejemplo, mediante el siguiente procedimiento.

Aproximadamente 1 g de la muestra en polvo se dispone en un recipiente de plástico y se pesan de forma precisa. Se añaden 15 ml de una solución de HCl 6 N acuosa y 2 ml de una solución de HNO₃ 13 N acuosa a la muestra en polvo para disolver los componentes de metal de la muestra en polvo por completo. Se filtra la solución resultante. Se vierte el filtrado en un matraz volumétrico de 50 ml, y se lavan la pared interior del aparato y el residuo que se adhiere con agua pura en el matraz. Se ajusta el volumen a 50 ml, y se mide la concentración de fósforo a la longitud de onda de 178 nm usando ICP (ICPS-8000 fabricado por Shimadzu Corporation), y se transforma el valor medido en la cantidad de fósforo. Por separado, se disponen el residuo y el papel de filtro en un vaso de vidrio, y se añaden al vaso de vidrio aproximadamente 10 ml de ácido nítrico 6 N y aproximadamente 5 ml de ácido perclórico al 60% en peso. Se calienta el vaso de vidrio en un baño de arena a 200° C hasta que la materia sólida se disuelve por completo y la solución cambia a transparente. Debido a que el ácido nítrico se evapora durante el calentamiento se añade ácido nítrico consecutivamente. Cuando se calienta de forma continua se evapora líquido para generar humo blanco. Cuando se extingue humo blanco se enfría el vaso. Se añade 10 ml de una solución de HCl 6 N acuosa y se calienta el vaso para disolver el contenido por completo. El volumen del líquido se ajusta con un matraz volumétrico de 50 ml, se mide la concentración de fósforo usando ICP de la misma forma que anteriormente, y se calcula la cantidad de fósforo. Las cantidades de fósforo obtenidas del filtrado y el residuo se suman y el contenido en fósforo se calcula a partir del valor pesado de la muestra en polvo.

En la etapa de adsorción se prefiere ajustar la proporción en la cantidad del pigmento de metal con la solución o líquido en dispersión del componente éster de fosfato (A), el contenido del componente éster de fosfato (A) en la solución o líquido en dispersión y similares de modo que se llegue a 0,3 a 10 partes en peso, preferiblemente de 1 a 6 partes en peso, y más preferiblemente de 2 a 5 partes en peso del componente éster de fosfato (A) en contacto con 100 partes en peso del pigmento de metal. Cuando la cantidad del componente éster de fosfato (A) que se pone en contacto con 100 partes en peso del pigmento de metal es 0,3 partes en peso o más, se adsorbe una cantidad suficiente del éster de fosfato sobre la superficie del pigmento de metal, mientras que cuando es 10 partes en peso o menos, el suministro en exceso del componente éster de fosfato (A) se evita, de modo que se puede evitar aumento innecesario en el coste de producción, y también se puede evitar la aglomeración del pigmento de metal que adsorbe éster de fosfato.

En el pigmento de metal recubierto con resina de la presente invención se prefiere que el contenido en fósforo se encuentre dentro de un intervalo de 0,05 a 1,3 mg/m² por unidad de área superficial del pigmento de metal recubierto con resina. Cuando el contenido en fósforo es 0,05 mg/m² o más, la resistencia al agua cuando se usa como una pintura se muestra de forma favorable, mientras que cuando es 1,3 mg/m² o menos se puede evitar aumento innecesario en el coste de producción, y también se evita la aglomeración del pigmento de metal que adsorbe éster de fosfato.

En la presente invención, si el éster de fosfato se adsorbe o no de forma uniforme sobre la superficie del pigmento de metal se confirma, por ejemplo, mediante espectroscopía infrarroja tal como espectroscopía infrarroja microscópica.

<Componente de polimerización (B)>

Se prefiere que el componente de polimerización (B) usado en la presente invención sea un monómero y/o un oligómero que presenta al menos un enlace doble polimerizable, y preferiblemente una combinación de dos o más tipos seleccionados del monómero y/o oligómero que presenta al menos un enlace doble polimerizable, desde el punto de vista de la prevención de la aglomeración, polimerización secundaria, mejora en suavidad de una película de resina (es decir, densificación) y mejora de la resistencia a álcalis que los acompañan. De forma específica se recomienda el monómero y oligómero descritos en la patente japonesa abierta a inspección pública nº 64-40566. En la presente invención se considera que se muestra excelente resistencia química cuando se forma una película usando una pintura que contiene el pigmento de metal recubierto con resina, debido a que la película de resina compuesta por el componente de polimerización (B) se forma sobre la superficie del pigmento de metal.

Ejemplos del componente de polimerización (B) son preferiblemente al menos un tipo de, mas preferiblemente al menos dos tipos de, acrilatos y metacrilatos tales como acrilato de isoamilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de butoxietilo, acrilato de etoxi-dietilenglicol, acrilato de metoxi-trietilenglicol, acrilato de metoxi-polietilenglicol, acrilato de metoxidipropilenglicol, acrilato de fenoxietilo, acrilato de fenoxi-polietilenglicol, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de isobornilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxipropilo, ácido 2-acrililoxietilsuccínico, ácido 2-acrililoxietilfáltico, ácido 2-acrililoxietil-2-hidroxietilfáltico, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,9-nonanodiol, diacrilato de dimetilol-triciclohexano, diacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, hexaacrilato de dipentaeritritol, metacrilato de 2-hidroxi-3-acrililoxipropilo, acrilato de isooctilo, acrilato de isomiristilo, acrilato de isostearilo, acrilato de 2-etilhexil-diglicol, acrilato de 2-hidroxibutilo, ácido 2-acrililoxietilhexahidroftálico, neopentilglicoldiacrilato de ácido hidroxipiválico, diacrilato de politetraetilenglicol, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de isodecilo, metacrilato de n-laurilo, metacrilato de tridecilo, metacrilato de n-estearilo, metacrilato de metoxidietilenglicol, metacrilato de metoxipolietilenglicol, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de tetrahidrofurfural, metacrilato de bencilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxibutilo, ácido 2-

metacrililoiloxietilsuccínico, ácido 2-metacrililoiloxietilhexahidroftálico, ftalato de 2-metacrililoiloxietil-2-hidroxipropilo, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,9-nonanodiol, trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de glicerina, metacrilato de 2-hidroxi-3-acrililoiloxipropilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de isostearilo, metacrilato de metoxitrietilenglicol, metacrilato de n-butoxietilo, metacrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de neopentilglicol, además, estireno, α -metilestireno, viniltolueno, divinilbenceno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, isopreno, cloropreno, cloruro de vinilideno, acrilamida, metilvinilcetona, fenilvinilcetona, metilviniléter, fenilviniléter, N-vinilpirrolidona, N-vinilcarbazol, polibutadieno, polibutadieno epoxidado, monóxido de ciclohexenvinilo, y monóxido de divinilbenceno. Sin embargo el componente no se limita a esto. Entre estos es ventajoso el uso de un monómero y/o un oligómero que presenta dos o más enlaces dobles polimerizables como el componente de polimerización (B) en términos de mejora adicional en la resistencia química debido a la formación de una capa de recubrimiento con resina que contiene una resina que forma reticulación tridimensional.

<Etapa de preparación de la suspensión>

En la etapa de preparación de la suspensión se prepara una suspensión para polimerización en la que el pigmento de metal que adsorbe éster de fosfato se dispersa en un disolvente para polimerización que se describirá posteriormente, y también se dispersa el componente de polimerización (B) en el disolvente para polimerización. Un procedimiento para la preparación de la suspensión incluye, por ejemplo, un procedimiento en el que se prepara una suspensión de pigmento mediante dispersión de un pigmento de metal que adsorbe éster de fosfato en un disolvente para polimerización, seguido de mezcla de la suspensión de pigmento con el componente de polimerización (B).

<Etapa de recubrimiento>

En la presente invención tras la etapa de adsorción de adsorción uniforme del componente éster de fosfato (A) sobre el pigmento de metal, se añade al mismo el componente de polimerización (B), se polimeriza un monómero y/o un oligómero del componente de polimerización (B) usando un inhibidor de radicales o similar, y se forma una capa de recubrimiento con resina sobre la superficie del pigmento de metal. En este momento se puede formar una capa de adsorción que incluye el éster de fosfato sobre la superficie del pigmento de metal mediante polimerización preliminar del componente éster de fosfato (A) adsorbido sobre el pigmento de metal usando un iniciador por radicales o similar, y luego se añade el componente de polimerización (B) en el sistema y se polimeriza con un iniciador por radicales o similar, para formar la capa de recubrimiento con resina que incluye el componente de polimerización (B). Adicionalmente se puede formar la capa de recubrimiento con resina mediante adición del componente de polimerización (B) al pigmento de metal en el que se adsorbe el éster de fosfato, y luego polimerización del componente éster de fosfato (A) y el componente de polimerización (B) simultáneamente con un iniciador por radicales o similar. Cuando el componente éster de fosfato (A) y el componente de polimerización (B) se polimerizan de forma simultánea, un enlace doble polimerizable por radicales del componente éster de fosfato (A) y un enlace doble polimerizable del componente de polimerización (B) forman un enlace covalente entre el componente éster de fosfato (A) y el componente de polimerización (B) y de este modo se forma un copolímero, de modo que se forman una capa de adsorción y una capa de recubrimiento de resina más uniformes y más fuertes sobre la superficie del pigmento de metal. De acuerdo con esto mejora la resistencia al agua de la pintura y la resistencia química de la película. Eventualmente se puede aplicar el procedimiento descrito en la patente japonesa abierta a inspección pública nº 64-40566 en la etapa de recubrimiento de la presente invención, pero la presente invención no se limita a esto.

En la etapa de recubrimiento se usa un disolvente para polimerización cuando se polimeriza el componente de polimerización (B). Como el disolvente para polimerización se usa un disolvente que no disuelve el éster de fosfato adsorbido sobre la superficie del pigmento de metal en la etapa de adsorción, y se puede usar el mismo disolvente que el segundo disolvente anterior. De forma específica se usa un disolvente para polimerización que presenta la solubilidad a 25° C del componente éster de fosfato (A) de 10 g o menos respecto a 100 g del mismo.

Ejemplos del disolvente preferible para polimerización incluyen hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, octano, ciclohexano y disolvente mineral, hidrocarburos aromáticos tales como benceno, xileno y tolueno, hidrocarburos halogenados tales como clorobenceno, triclorobenceno, percloroetileno y tricloroetileno, alcoholes tales como metanol, etanol, 1-propanol, alcohol isopropílico, n-butanol, s-butanol y t-butanol, cetonas tales como acetona, acetilacetona, metiletilcetona, dietilcetona, ciclohexanona, metilisobutilcetona, metil-n-butilcetona y metil-n-propilcetona, ésteres tales como acetato de etilo y acetato de propilo, y éteres tales como tetrahidrofurano, dietiléter y etilpropiléter.

Se prefiere usar un iniciador de polimerización en la etapa de recubrimiento, y de forma particular, se puede usar un iniciador por radicales conocido habitualmente como un generador de radicales. Ejemplos específicos del iniciador de polimerización incluyen peróxidos tales como peróxido de benzoílo, peróxido de lauroilo, peróxido de isobutilo y peróxido de metiletilcetona y compuestos azo tales como AIBN (azobisisobutironitrilo).

Aquí se prefiere que la cantidad del iniciador de polimerización que se va a mezclar sea 0,1 partes en peso o más en base a 100 partes en peso del componente de polimerización (B) que se va a alimentar, y más preferiblemente 0,5 partes en peso o más. Adicionalmente se prefiere que la cantidad que se va a mezclar sea de 10 partes en peso o

menos, y más preferiblemente 8 partes en peso o menos. Se prefiere que la cantidad del iniciador de polimerización que se va a mezclar sea 0,1 partes en peso o más, debido a que la reacción de polimerización tiene lugar certeramente y se forma fácilmente una cantidad esperada de una película de resina. Se prefiere que la cantidad que se va a mezclar sea 10 partes en peso o menos, debido a que se evita el rápido procesamiento de la polimerización, un polímero que se va a producir se adsorbe en la partícula del pigmento de metal de forma certera, y se evitan con la cantidad el aumento rápido de la viscosidad de todo el sistema y la coagulación debida a la generación de una partícula de polímero libre.

En la etapa de recubrimiento la temperatura de la reacción de polimerización se determina en función de un tipo de un iniciador de polimerización que se va a usar. La vida media del iniciador de polimerización se determina principalmente con la temperatura. Se prefiere que la temperatura se ajuste de modo tal que la vida media del iniciador de polimerización sea de 5 minutos o más, y más preferiblemente de 15 minutos o más.

También se prefiere que la temperatura sea ajustada de modo que la vida media del iniciador de polimerización sea de 20 horas o menos, y más preferiblemente 10 horas o menos. Cuando se usa AIBN como el iniciador de polimerización, por ejemplo, la vida media es de 22, 5, 1,2 y 0,3 horas a 60, 70, 80 y 90° C, respectivamente, y por tanto un intervalo entre 70 y 90° C es un intervalo de temperatura preferido. Cuando se lleva a cabo la reacción de polimerización a una temperatura en la que la vida media del iniciador de polimerización llega a ser de 20 horas o menos, la temperatura es preferida debido a que es menos probable que tenga lugar un problema en el que la reacción de polimerización avance con dificultad, y cuando la reacción de polimerización se lleva a cabo a una temperatura con la que la vida media del iniciador de polimerización comience a ser de 5 minutos o más, se prefiere la temperatura debido a que se evita la rápida sucesión de la reacción de polimerización, un polímero que se va a generar se adsorbe en una partícula de pigmento de metal ciertamente, y se evitan aumento rápido en viscosidad de un sistema completo y la coagulación debida a la generación de una partícula de polímero libre.

En la etapa de recubrimiento es ventajoso llevar a cabo la reacción de polimerización en una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno, helio o argon con el fin de aumentar el rendimiento de polimerización.

La presente invención también se refiere a un pigmento de metal recubierto con resina que presenta un pigmento de metal, una capa de éster de fosfato y una capa de recubrimiento con resina que recubre el pigmento de metal con la capa de éster de fosfato interpuesta entre ellas, en la que la capa éster de fosfato es un éster de fosfato que contiene mono- y/o diésteres de fosfato que presenta un enlace doble polimerizable con radicales o un homopolímero o un copolímero de mono- y/o diésteres de fosfato, siendo la capa de recubrimiento con resina un homopolímero o un copolímero preparado por polimerización de un monómero y/o un oligómero que presenta al menos un enlace doble polimerizable y el contenido en fósforo por unidad de área superficial del pigmento de metal recubierto con resina se encuentra dentro de un intervalo de 0,05 a 1,3 mg/m².

El pigmento de metal recubierto con resina proporciona resistencia al agua favorable cuando se usa como una pintura y resistencia química favorable cuando se forma en una película debido a la capa éster de fosfato formada en la superficie del pigmento de metal, y la capa de recubrimiento de resina formada adicionalmente sobre la misma.

La capa de éster de fosfato se puede formar por ejemplo con la etapa de adsorción descrita anteriormente, y la capa de recubrimiento de resina se puede formar, por ejemplo, mediante la etapa de recubrimiento descrita anteriormente.

Se prefiere que la capa de recubrimiento de resina contenga una resina con reticulación tridimensional. En tal caso se proporciona mejor resistencia química con la película. Eventualmente se puede confirmar si la capa de recubrimiento de resina contiene o no una resina con reticulación tridimensional, por ejemplo, con un ensayo de extracción de disolución usando diversas especies de disolvente.

<Pintura>

El pigmento de metal recubierto con resina de la presente invención se puede usar mezclándolo con una pintura con base de agua conocida o común. Un ejemplo de la pintura con base de agua preferida incluye la pintura con base de agua que contiene el pigmento de metal recubierto con resina anteriormente descrito y un aglutinante. Estas pinturas no son necesariamente un tipo de una parte, pero pueden ser aquellas usadas mezclando dos o más partes y pueden ir acompañadas por una reacción. La pintura con base de agua que contiene el pigmento de metal recubierto con resina de la presente invención puede contener otros pigmentos y tintes para servir para la fase de color pretendida. Sin embargo se desea que los otros pigmentos se usen dentro de un intervalo que no dañe la textura metálica del pigmento de la presente invención. El aglutinante no se ve particularmente limitado en tanto es el que se usa habitualmente, pero se prefiere un aglutinante en emulsión. Como el aglutinante en emulsión se pueden usar varios polímeros naturales o sintéticos, oligómeros, prepolímeros o similares. Estas pinturas pueden contener diversos aditivos de acuerdo a necesidad. Ejemplos de los aditivos incluyen un tensioactivo, un estabilizante, un inhibidor de la corrosión, un plastificante, un pigmento agente humectante, un pigmento agente dispersante, un agente de ajuste de la fluidez, un agente de nivelación, un fungicida, un absorbente de radiación ultravioleta y similares.

[Ejemplos]

La presente invención se describirá a hora con detalle a modo de ejemplos y ejemplos comparativos, pero la presente invención no se limita a los siguientes ejemplos.

<Evaluación de la cantidad de resina recubierta>

En aproximadamente 100 g de hexano normal se dispersó aproximadamente 20 g de un pigmento de metal recubierto con resina y se filtró el líquido en dispersión. Se lavó el residuo por completo con hexano normal sobre el filtro, se dispersó sobre una bandeja y se secó durante la noche a 80° C dando una muestra en polvo. Se dispuso aproximadamente 1 g de la muestra en polvo en un recipiente de plástico de 500 ml y se pesó de forma exacta (el peso se definió como a). Se añadió aproximadamente 100 ml de un ácido mezcla (ácido clorhídrico concentrado : ácido nítrico concentrado : agua = 1:1:2 (en volumen)) al recipiente de plástico anterior, y se agitó la mezcla con una varilla de vidrio para disolver el componente de metal en la muestra en polvo. Luego se filtró el contenido del recipiente de plástico usando un filtro de fibra de vidrio habiéndose pesado de forma precisa un peso del mismo anteriormente (el peso se definió como b). Se lavó por completo el residuo con agua pura o sobre el papel de filtro de vidrio y luego se filtró. El filtro de fibra de vidrio y el residuo se transfirieron a otro recipiente de plástico habiéndose pesado de forma precisa un peso del mismo previamente (el peso se definió como c), y todo el residuo que se adhiere a la pared lateral del filtro de fibra de vidrio se lavó con agua puro en el recipiente de plástico. El contenido del recipiente de plástico se secó durante la noche en una estufa a 105° C, y luego se pesó de forma precisa (el peso se definió como d). La cantidad de la resina que se va a recubrir (g) en base a 100 g del componente de metal se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$(\text{cantidad de resina que se tiene que recubrir en base a 100 g de componente de metal}) (g) = (d - b - c)/(a - (d - b - c)) \times 100$$

<Área superficial específica>

El área superficial específica del pigmento de metal recubierto con resina o un pigmento de metal sin recubrimiento con resina se mide usando un analizador de área superficial específico automático, Macsorb HM model-1208, fabricado por MOUNTECH Co., Ltd. La muestra en polvo preparada anteriormente se cargó en un recipiente de medición exclusivo hasta aproximadamente 80% y se pesó de forma precisa. El peso se introdujo en el equipo de medición. Se desaireó el metal recubierto con resina a 250° C durante 30 minutos, o se desaireó el pigmento de metal sin recubrimiento con resina a 350° C durante 30 minutos, y se llevó a cabo la medición en un gas mezcla constituido al 30% en volumen de nitrógeno y 70% en volumen de helio.

<Contenido en fósforo>

Se dispuso aproximadamente 1 g de la muestra en polvo preparada anteriormente en un recipiente de plástico y se pesó de forma precisa. A la muestra en polvo se añadieron 15 ml de una solución de HCl 6 N acuosa y 2 ml de una solución de HNO₃ 13 N acuosa para disolver completamente el componente metal en la muestra en polvo. Se filtró la solución resultante. Se vertió el filtrado en un matraz volumétrico de 50 ml y se lavaron la pared interior del equipo y el residuo que se adhiere con agua pura. Se ajustó el volumen a 50 ml y se midió la concentración de fósforo a una longitud de onda de 178 nm usando ICP (ICPS-8000 fabricado por Shimadzu Corporation). Se transformó el valor medido en la cantidad de fósforo. Por separado se dispusieron el residuo y el papel de filtro en un vaso de vidrio, y se añadieron aproximadamente 10 ml de ácido nítrico 6 N y aproximadamente 5 ml de ácido perclórico al 60% en peso al vaso de vidrio. Se calentó el vaso de vidrio en un baño de arena a 200° C hasta que se disolvió la materia sólida por completo y la solución se volvió transparente. Debido a que el ácido nítrico se evaporó gradualmente durante el calentamiento se añadió ácido nítrico consecutivamente. Cuando se calentó de forma continua se evaporó el líquido para generar humo blanco. Cuando se extinguió el humo blanco se enfrió el vaso. En el vaso de vidrio se añadió 10 ml de una solución de HCl 6 N acuosa, y se calentó el vaso para disolver el contenido por completo. Se ajustó el volumen del líquido en un matraz volumétrico de 50 ml, se midió la concentración de fósforo usando ICP de la misma forma que anteriormente y se calculó la cantidad de fósforo. Se sumaron las cantidades de fósforo obtenidas del filtrado y el residuo y se calculó el contenido en fósforo a partir del peso de la muestra en polvo.

<Resistencia a álcalis>

Se disperse el pigmento de metal recubierto con resina en una solución alcalina, siendo un disolvente mezcla, de polipropilenglicolmonometiléter : solución de KOH 0,1 N acuosa = 1:1 (en volumen) con agitación a una temperatura constante, y la cantidad de gas hidrógeno generado debido a la degradación por un álcali se midió diacrónicamente. Como resultados de la medición se representó el valor Log (tiempo transcurrido) en el eje horizontal, y la cantidad de gas generada se representó en el eje vertical. La parte lineal en el intervalo donde se estabiliza la velocidad de descarga del gas fue extrapolada como cantidad cero del gas generado, y el tiempo de comienzo de la descarga de gas se definió como Log T. Debido a que el tiempo de comienzo de la descarga de gas depende del tamaño de partícula del pigmento de metal, se midió el tiempo de comienzo de la descarga de gas del material pigmento de metal (se definió como Log T') para corrección, y se evaluó la resistencia a álcalis usando la siguiente ecuación:

$$\text{Log T} - \text{Log T}' = \text{Log (T/T')} = \Delta \text{Log T}$$

Cuando $\Delta \text{Log T}$ aumenta la resistencia a álcalis es excelente. El procedimiento específico se describirá a continuación.

La cantidad de muestra añadida a la solución alcalina anterior era de 0,09 g como un componente metal. Debido a que la cantidad de gas hidrógeno que se generaba diacrónicamente se midió en la presente medida, fue necesario que la adición de la muestra se llevase a cabo de forma instantánea y el sistema se cerraba inmediata e instantáneamente tras la adición con el fin de recoger el gas que se genera. Después de esto la muestra se dispersaba en propilenglicolmonometiléter para hacer una suspensión y se supuso que se tenía que añadir 1 ml de la suspensión con una micropipeta. La concentración de la suspensión se ajustó de modo que contuviese la muestra en una cantidad de 0,09 g como un componente metal en 1 ml de la suspensión añadida. Se preparó la suspensión muestra como sigue. Se dispuso aproximadamente 1 g de la muestra en polvo preparada de la misma manera que anteriormente en un recipiente de plástico y se pesó de forma precisa. Se midió preliminarmente la cantidad de la resina recubierta en base a 100 g del componente de metal de la muestra. Aquí cuando el componente metal de la muestra era aluminio y la cantidad de la resina recubierta en base a 100 g de aluminio se definía como (A) g, se añadía propilenglicolmonometiléter a la muestra en una cantidad que la tasa de dilución sería $(1050/(100 + A))$ veces el peso, y la mezcla se agitaba para ser dispersada uniformemente. El aluminio contenido en 1 ml de la suspensión era 0,09 g.

(Procedimiento de medición de la cantidad de gas generado)

La figura 1 es una vista esquemática que muestra un equipo usado para medir una cantidad de un gas hidrógeno generado. Se usa una botella de boca roscada de vidrio de 100 ml con un tapón roscado 12 como un tanque reactor 11. Se monta un grifo de dos vías 13 de teflón (marca comercial registrada) sobre el tapón roscado 12, al cual se puede insertar la punta de una micropipeta. Se mantiene todo el sistema a una temperatura constante (40°C) mediante un baño seco 14 con un agitador, y se agita constantemente una solución de reacción con un agitador. Inmediatamente tras la carga de una muestra se cierra el grifo de dos vías 13 para cerrar el sistema. El gas hidrógeno generado en el tanque reactor alcanza un tanque de agua 17 por medio de un tubo de teflón 15 (marca comercial registrada) y se presiona el agua en el tanque de agua. El agua presionada es vertida en un cilindro de medición 19 por medio de un tubo de Teflón 18 (marca comercial registrada), de modo que la cantidad de un gas hidrógeno generado se mide mediante medición del volumen de agua en el cilindro de medición.

(Medición de la cantidad de gas generado)

Usando el equipo mostrado en la figura 1 se midió la cantidad de gas generado. Se dispusieron en el tanque reactor 11 50 ml de una solución de KOH 0,1 N acuosa y 50 ml de propilenglicolmonometiléter con una pipeta de transferencia graduada, se dispuso un agitador, y se estableció el tanque reactor sobre baño seco 14 con un agitador. Se insertó un par termoelectrónico desde el grifo de dos vías 13 y tras confirmar que la temperatura interna alcanzaba $4060,5^\circ \text{C}$ se cargó 1 ml de la suspensión preparada mediante el procedimiento descrito anteriormente en el tanque reactor 11 con una micropipeta. Como el pigmento de metal se usó 7610N fabricado por TOYO ALUMINIUM K.K. Inmediatamente tras completarse la carga se cerró el grifo de dos vías 13 y se inició un cronómetro par registra el tiempo transcurrido y la cantidad del gas generado.

La figura 2 es un gráfico que muestra una relación entre Log (tiempo transcurrido) (segundos) y la cantidad del gas generado medida con el equipo mostrado en la figura 1. El tiempo transcurrido se muestra con logaritmo con una base de 60. Por ejemplo, Log (tiempo transcurrido) = 1 denota 1 minuto y Log (tiempo transcurrido) = 2 denota 1 hora. En la región en la que la velocidad de descarga de gas es estable los puntos representados en la coordenada con Log (tiempo transcurrido) sobre el eje horizontal y la cantidad de gas generado en el eje vertical casi se alinean en una línea, de modo que el punto en el que la parte lineal se extrapola hasta cantidad cero del gas generado (esto es, punto de intersección con eje X) se define como el tiempo de comienzo de la descarga de gas, Log T. La figura 2 muestra un ejemplo que usa la misma muestra, pero cambiando la cantidad de la muestra que se va a añadir por medio del cambio de la concentración de la suspensión que se va a añadir. Aunque la velocidad de descarga del gas depende de la cantidad de muestra que se va a añadir, Log T, un punto en el que la parte lineal se extrapola a cantidad cero del gas generado no depende de la cantidad de la muestra que se va a añadir. De acuerdo con esto se muestra que la cantidad de la muestra que se va a añadir no ejerce efecto alguno en los datos en tanto el componente de aluminio no está lejos de 0,09 g. Se ha encontrado que el error de Log T en la presente medida era aproximadamente $\pm 0,02$ como resultado de confirmación de reproducibilidad repetida.

El valor de Log T depende del tamaño de partícula del pigmento de metal. Cuando el tamaño de partícula del pigmento de metal es menor el área superficial específica por lo general tiende a ser mayor, el área de contacto con un álcali aumenta y el tiempo de comienzo de descarga de gas comienza a ser más corto. Con el fin de confirmar el efecto de mejora de la resistencia a álcalis como resultado del recubrimiento con resina no se tiene que hacer corrección para el efecto incurrido con el tamaño de partícula del pigmento de metal. Por tanto en cada ejemplo y ejemplo comparativo el tiempo de comienzo de descarga de gas se midió para el material pigmento de aluminio (se definió como Log T'), y se evaluó la resistencia a álcalis a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Log T} - \text{Log T}' = \text{Log (T/T')} = \Delta \text{Log T}$$

Es decir, cuando $\Delta \text{Log T}$ aumenta, aumenta la excelencia en resistencia a álcalis. El caso en el que $\Delta \text{Log T}$ es 0,1 o mayor se clasificó como “bueno”, mientras el caso menor de 0,1 se clasificó como “pobre”.

<Resistencia al agua>

Usando una pasta muestra de cada ejemplo y cada ejemplo comparativo se preparó una pintura con base de agua. Se cargó un vaso de vidrio con 200 g de la pintura con base de agua. El vaso se dejó reposar en un tanque de circulación de agua a una temperatura constante a 40° C y se midió la cantidad del gas hidrógeno generado. Se evaluó la resistencia al agua con la cantidad del gas generado 2 días tras la inmersión en el tanque de agua a temperatura constante. El caso en el que la cantidad de gas generado 2 días tras la inmersión en el tanque de agua a temperatura constante era menor de 5 ml se clasificó como “bueno”, mientras que el caso de 5 ml o más se clasificó como “pobre”.

(Preparación de la pintura con base de agua)

Se dispuso una pasta de pigmento (X) g que es equivalente a 7,5 g del pigmento de metal recubierto con resina en un vaso de plástico, se añadió butilcelulosa (15-(X)) g, y se agitó la mezcla por completo con una varilla de vidrio hasta que fuese uniforme. Luego se añadieron 8,0 g de N-metilpirrolidona, seguido por 28,0 g de agua pura a la mezcla en orden, y se agitó la mezcla hasta ser uniforme, se añadió a cada tiempo un compuesto de la misma forma. Se añadió a la suspensión 140 g de una emulsión acrílica acuosa (E-208 fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.), y se agitó durante 10 minutos mediante un dispensador de tipo mezclador hasta ser uniforme dando una pintura con base de agua. El pH de la pintura con base de agua era 7,56.

Procedimiento para la fabricación de hoja recubierta

La pintura con base de agua se recubrió por pulverización en una hoja de plástico. La hoja recubierta por pulverización resultante se secó a temperatura ambiente durante aproximadamente 5 minutos y se homeó a 60° C durante 20 minutos dando una hoja recubierta. La hoja recubierta se recubrió de modo que presentase un espesor de película recubierta de 10 a 20 μm .

Cada ejemplo y ejemplo comparativo se describirá en adelante. Todas las pastas de pigmento de metal eran productos fabricados obtenidos por lavado con disolvente mineral. Es decir, la pasta de pigmento de metal se lavó dos veces con disolvente mineral del mismo tipo que el contenido en la pasta, sobre un filtro en filtración con succión. La pasta se amasó luego con una amasadora mezcladora para que fuera uniforme, se midió la cantidad de componente no volátil, se añadió disolvente mineral de modo que se ajustase la cantidad del componente no volátil con la cantidad de la pasta original, se amasó la pasta una vez más y el componente no volátil se ajustó y se confirmó.

<Ejemplo 1>

Se dispersó en 640 g de metiletilcetona (en adelante designado como MEK), 420 g de una pasta de aluminio que contiene un pigmento de aluminio como el pigmento de metal (7640NS fabricado por TOYO ALUMINIUM K.K., contenido en componentes no volátiles de 65,1 % en peso, tamaño medio de partícula de 16 μm , área superficial específica de 5,5 m^2/g) y se filtró el líquido de la dispersión. Se añadió luego a la pasta del filtro resultante, 400 g de MEK para reemplazar todos los disolventes contenidos en la pasta con MEK. Se cargó una amasadora mezcladora con 440,7 g de la pasta obtenida, y se amasó la pasta durante 10 minutos hasta ser uniforme. Se recogieron 10 g de la pasta y se midió la cantidad de componente no volátil. La cantidad del componente no volátil fue de 60,0% en peso. Esto revela que 258,4 g del pigmento de aluminio se cargó en la mezcladora amasadora.

Se disolvió en 46,5 g de MEK, 5,17 g de fosfato de ácido 2-metacrililoiloxietílico (nombre comercial: LIGHT ESTER P-1M fabricado por Kyoeisha Chemical Co., Ltd.). Se añadió lentamente la solución resultante a la anterior pasta mientras que la pasta era amasada, y tras adición de la solución, se mantuvo la mezcla amasando adicionalmente durante 5 minutos hasta completar la etapa de adsorción. Se midió la cantidad del componente no volátil, y se encontró que la cantidad del componente no volátil contenido en la pasta del pigmento de metal que adsorbe éster de fosfato sobre el que se adsorbió fosfato de ácido 2-metacrililoiloxietílico era de 53,6% en peso. Es decir, la cantidad del éster de fosfato que se tiene que añadir era de 2,0% en peso en base al pigmento de aluminio y cuando se transformó en unidad de área superficial del pigmento de aluminio, llegó hasta 3,7 mg/m^2 .

En un matraz retirable de 1 l se dispusieron 139,9 g de la pasta de pigmento de metal que adsorbe el éster de fosfato anterior y 370.0 g de disolvente mineral y se agitó la mezcla en tanto se introducía gas nitrógeno, y aumentó la temperatura del sistema hasta 80° C. Subsiguientemente se añadió a esto 7,5 g de trimetacrilato de trimetilolpropano (LIGHT ESTER TMP fabricado por Kyoeisha Chemical Co., Ltd.) hasta completar la etapa de preparación de la suspensión. Se añadió a esto una solución de 0,75 g de azobisisobutironitrilo (reactivo) disuelto en 8,5 g de MEK, y se polimerizó la solución resultante a 80° C durante 5 horas para llevar a cabo el recubrimiento con resina (etapa de recubrimiento). Tras completarse la polimerización, se enfrió la suspensión hasta temperatura ambiente, se filtró, se lavó por completo con disolvente mineral y se amasó hasta ser uniforme, y se obtuvo una pasta que contiene un pigmento de aluminio recubierto con resina como el pigmento de metal recubierto con resina. El contenido en componente no volátil de la pasta fue de 48,3% en peso, y la cantidad de la resina recubierta fue de

11,3 g en base a 100 g de un componente de aluminio. Como resultado del análisis cuantitativo de fósforo, el pigmento de aluminio recubierto con resina obtenido mediante espolvoreo de la pasta contenía 0,29% en peso de fósforo. De acuerdo con la medida del área superficial específica, se encontró que el área superficial específica del pigmento de aluminio recubierto con resina era de 8,2 m²/g, y que el pigmento contenía 0,36 mg/m² de fósforo cuando el valor medido se transformaba por unidad de área superficial.

<Ejemplo 2>

Se dispersó en 640 g de MEK, 420 g de una pasa de aluminio que contiene un pigmento de aluminio como el pigmento de metal (1440YL fabricado por TOYO ALUMINIUM K.K., contenido en componentes no volátiles de 71,0% en peso, tamaño medio de partícula de 31 µm, área superficial específica de 1,7 m²/g) y se filtró el líquido de la dispersión. Se añadió luego a la pasta del filtro resultante, 400 g de MEK para reemplazar todos los disolventes contenidos en la pasta con MEK. Se cargó una amasadora mezcladora con 455,8 g de la pasta obtenida, y se amasó la pasta durante 10 minutos hasta ser uniforme. Se midió que la cantidad del componente no volátil era 64,6% en peso. Esto revela que 288,0 g del pigmento de aluminio se cargó en la mezcladora amasadora.

Se disolvió en 16,0 g de MEK 1,78 g de fosfato de ácido 2-metacrililoixietílico del mismo tipo que en el ejemplo 1. Se añadió lentamente la solución resultante a la anterior pasta mientras que la pasta era amasada, y tras adición de la solución, se mantuvo la mezcla amasando adicionalmente durante 5 minutos hasta completar la etapa de adsorción. Se midió la cantidad del componente no volátil, y se encontró que la cantidad del componente no volátil contenido en la pasta del pigmento de metal que adsorbe éster de fosfato sobre el que se adsorbió fosfato de ácido 2-metacrililoixietílico era de 61,5% en peso. La cantidad del éster de fosfato que se tiene que añadir era de 0,6% en peso en base al aluminio y cuando se transformaba por unidad de área superficial, llegó hasta 3,6 mg/m².

Se dispusieron en un matraz retirable de 1 l 121,9 g de la pasta de pigmento de metal que adsorbe el éster de fosfato anterior y se dispusieron 370,1 g de disolvente mineral y se agitó la mezcla en tanto se introducía gas nitrógeno, y aumentó la temperatura del sistema hasta 80° C. Subsiguientemente se añadió a esto 2,3 g de trimetacrilato de trimetilopropano hasta completar la etapa de preparación de la suspensión. Se añadió a esto una solución de 0,75 g de azobisisobutironitrilo (reactivo) disuelto en 19,1 g de MEK, y se polimerizó la solución resultante a 80° C durante 5 horas para llevar a cabo el recubrimiento con resina (etapa de recubrimiento). Tras completarse la polimerización, se enfrió la suspensión hasta temperatura ambiente, se filtró, se lavó por completo con disolvente mineral y se amasó hasta ser uniforme, y se obtuvo una pasta que contiene un pigmento de aluminio recubierto con resina como el pigmento de metal recubierto con resina.

El contenido en componente no volátil de la pasta fue de 77,3% en peso, y la cantidad de la resina recubierta fue de 3,8 g en base a 100 g de un componente de aluminio. Como resultado del análisis cuantitativo de fósforo, el pigmento de aluminio recubierto con resina obtenido mediante espolvoreo de la pasta contenía 0,10% en peso de fósforo. De acuerdo con la medida del área superficial específica, se encontró que el área superficial específica del pigmento de aluminio recubierto con resina era de 2,0 m²/g, y que el pigmento contenía 0,49 mg/m² de fósforo cuando el valor medido se transformaba por unidad de área superficial.

<Ejemplo 3>

Se dispersó en 640 g de MEK 420 g de una pasa de aluminio que contiene un pigmento de aluminio como el pigmento de metal (5680NS fabricado por TOYO ALUMINIUM K.K., contenido en componentes no volátiles de 70,8% en peso, tamaño medio de partícula de 8,7 µm, área superficial específica de 10,4 m²/g) y se filtró el líquido de la dispersión. Se añadió luego a la pasta del filtro resultante, 400 g de MEK para reemplazar todos los disolventes contenidos en la pasta con MEK. Se cargó una amasadora mezcladora con 449,5 g de la pasta obtenida, y se amasó la pasta durante 10 minutos hasta ser uniforme. Se midió que la cantidad del componente no volátil era 64,1% en peso. Esto revela que 281,7 g del pigmento de aluminio se cargó en la mezcladora amasadora.

Se disolvió en 60,3 g de MEK 10,7 g de fosfato de ácido 2-metacrililoixietílico del mismo tipo que en el ejemplo 1. Se añadió lentamente la solución resultante a la anterior pasta mientras que la pasta era amasada, y tras adición de la solución, se mantuvo la mezcla amasando adicionalmente durante 5 minutos hasta completar la etapa de adsorción. Se midió la cantidad del componente no volátil, y se encontró que la cantidad del componente no volátil contenido en la pasta del pigmento de metal que adsorbe éster de fosfato sobre el que se adsorbió fosfato de ácido 2-metacrililoixietílico era de 57,0% en peso. La cantidad del éster de fosfato que se tiene que añadir era de 3,8% en peso en base al aluminio y cuando se transformaba por unidad de área superficial, llegó hasta 3,6 mg/m².

En un matraz retirable de 1 l se dispusieron 131,5 g de la pasta de pigmento de metal que adsorbe el éster de fosfato anterior y 370,0 g de disolvente mineral y se agitó la mezcla en tanto se introducía gas nitrógeno, y aumentó la temperatura del sistema hasta 80° C. Subsiguientemente se añadió a esto 14,2 g de trimetacrilato de trimetilopropano hasta completar la etapa de preparación de la suspensión. Se añadió a esto una solución de 0,75 g de azobisisobutironitrilo (reactivo) disuelto en 13,8 g de MEK, y se polimerizó la solución resultante a 80° C durante 5 horas para llevar a cabo el recubrimiento con resina (etapa de recubrimiento). Tras completarse la polimerización, se enfrió la suspensión hasta temperatura ambiente, se filtró, se lavó por completo con disolvente mineral y se amasó

hasta ser uniforme, y se obtuvo una pasta que contiene un pigmento de aluminio recubierto con resina como el pigmento de metal recubierto con resina.

- 5 El contenido en componente no volátil de la pasta fue de 45,7% en peso, y la cantidad de la resina recubierta fue de 25,2 g en base a 100 g de un componente de aluminio. Como resultado del análisis cuantitativo de fósforo, el pigmento de aluminio recubierto con resina obtenido mediante espolvoreo de la pasta contenía 0,48% en peso de fósforo. De acuerdo con la medida del área superficial específica, se encontró que el área superficial específica del pigmento de aluminio recubierto con resina era de 15,0 m²/g, y que el pigmento contenía 0,32 mg/m² de fósforo cuando el valor medido se transformaba por unidad de área superficial.

<Ejemplo 4>

- 10 Se dispersó en 640 g de MEK 420 g de una pasta de aluminio del mismo tipo que en el ejemplo 1 y se filtró el líquido de la dispersión. Se añadió luego a la pasta del filtro resultante 400 g de MEK para reemplazar todos los disolventes contenidos en la pasta con MEK. Se cargó una amasadora mezcladora con 454,0 g de la pasta obtenida, y se amasó la pasta durante 10 minutos hasta ser uniforme. Se midió que la cantidad del componente no volátil era 59,5% en peso. Esto revela que 264,2 g del pigmento de aluminio se cargó en la mezcladora amasadora.
- 15 Se disolvió en 11,9 g de MEK 1,3 g de fosfato de ácido 2-metacrililoixietílico del mismo tipo que en el ejemplo 1. Se añadió lentamente la solución resultante a la anterior pasta mientras que la pasta era amasada, y tras adición de la solución, se mantuvo la mezcla amasando adicionalmente durante 5 minutos hasta completar la etapa de adsorción. Se midió la cantidad del componente no volátil, y se encontró que la cantidad del componente no volátil contenido en la pasta del pigmento de metal que adsorbe éster de fosfato sobre el que se adsorbió fosfato de ácido 2-
- 20 metacrililoixietílico era de 56,7% en peso. La cantidad del éster de fosfato que se tiene que añadir era de 0,5% en peso en base al aluminio y cuando se transformaba por unidad de área superficial, llegó hasta 0,9 mg/m².

- Se dispusieron en un matraz retirable de 1 l 132,2 g de la pasta de pigmento de metal que adsorbe el éster de fosfato anterior y 370,2 g de disolvente mineral y se agitó la mezcla en tanto se introducía gas nitrógeno, y aumentó la temperatura del sistema hasta 80° C. Subsiguientemente se añadió a esto 7,5 g de trimetacrilato de
- 25 trimetilolpropano hasta completar la etapa de preparación de la suspensión. Se añadió a esto una solución de 0,75 g de azobisisobutironitrilo (reactivo) disuelto en 8,7 g de MEK, y se polimerizó la solución resultante a 80° C durante 5 horas para llevar a cabo el recubrimiento con resina (etapa de recubrimiento). Tras completarse la polimerización se enfrió la suspensión hasta temperatura ambiente, se filtró, se lavó por completo con disolvente mineral y se amasó hasta ser uniforme, y se obtuvo una pasta que contiene un pigmento de aluminio recubierto con resina como el
- 30 pigmento de metal recubierto con resina. El contenido en componente no volátil de la pasta fue de 55,7% en peso, y la cantidad de la resina recubierta fue de 11,0 g en base a 100 g de un componente de aluminio. Como resultado del análisis cuantitativo de fósforo, el pigmento de aluminio recubierto con resina obtenido mediante espolvoreo de la pasta contenía 0,06% en peso de fósforo. De acuerdo con la medida del área superficial específica, se encontró que el área superficial específica del pigmento de aluminio recubierto con resina era de 7,0 m²/g, y que el pigmento
- 35 contenía 0,09 mg/m² de fósforo cuando el valor medido se transformaba por unidad de área superficial.

<Ejemplo 5>

- Se dispersó en 640 g de ciclohexanona 400 g de una pasta de aluminio del mismo tipo que en el ejemplo 1 y se filtró el líquido de la dispersión. Se añadió luego a la pasta del filtro resultante, 400 g de ciclohexanona para reemplazar todos los disolventes contenidos en la pasta con ciclohexanona. Se cargó una amasadora mezcladora con 410,0 g
- 40 de la pasta obtenida, y se amasó la pasta durante 10 minutos hasta ser uniforme. Se midió que la cantidad del componente no volátil era 54,2% en peso. Esto revela que 216,8 g del pigmento de aluminio se cargó en la mezcladora amasadora.

- Se disolvió en 10,9 g de ciclohexanona 4,3 g de fosfato de ácido 2-metacrililoixietílico del mismo tipo que en el ejemplo 1. Se añadió lentamente la solución resultante a la anterior pasta mientras que la pasta era amasada, y tras adición de la solución, se mantuvo la mezcla amasando adicionalmente durante 5 minutos hasta completar la etapa
- 45 de adsorción. La cantidad del éster de fosfato que se tiene que añadir era de 2,0 g en base al aluminio y cuando se transformaba por unidad de área superficial, llegó hasta 3,6 mg/m².

- En un recipiente de acero inoxidable de 2 l se dispuso 500 g de disolvente mineral y se agitó de forma intensiva con un agitador de hélice. La pasta preparada anteriormente se añadió a un recipiente y se dispersó la mezcla. Se filtró
- 50 la suspensión resultante, se añadió luego a esto 200 g de disolvente mineral, y se reemplazó el disolvente contenido en la pasta con disolvente mineral una vez más. Se midió el componente no volátil y como resultado el componente no volátil contenido en la pasta del pigmento de metal que adsorbe éster de fosfato en el que se adsorbió fosfato de ácido 2-metacrililoixietílico fue de 60,5% en peso.

- En un matraz retirable de 1 l se dispusieron 123,9 g de la pasta de pigmento de metal que adsorbe el éster de fosfato anterior y 388,0 g de disolvente mineral y se agitó la mezcla en tanto se introducía gas nitrógeno, y aumentó la temperatura del sistema hasta 80° C. Luego se añadieron a esto 6,1 g de polibutadieno epoxidado (nombre
- 55 comercial: ADK CIZER-BF-1000 fabricado por ADEKA CORPORATION) diluido hasta 50% en peso con disolvente

mineral, 3,5 g de triacrilato de trimetilolpropano (nombre comercial: TMPTA-N fabricado por DAICEL-UCB CO., LTD.), 1,0 g de divinilbenceno (nombre comercial: DVB-570 fabricado por SANKYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) y 0,75 g de azobisisobutironitrilo (reactivo), que se polimerizó a 80° C durante 6 horas para llevar a cabo el recubrimiento con resina (etapa de recubrimiento).

- 5 Tras completarse la polimerización, se enfrió la suspensión hasta temperatura ambiente, se filtró, se lavó por completo con disolvente mineral y se amasó hasta ser uniforme, y se obtuvo una pasta que contiene un pigmento de aluminio recubierto con resina como el pigmento de metal recubierto con resina. El contenido en componente no volátil de la pasta fue de 52,4% en peso, y la cantidad de la resina recubierta fue de 10,2 g en base a 100 g de un componente de aluminio. Como resultado del análisis cuantitativo de fósforo, el pigmento de aluminio recubierto con resina obtenido mediante espolvoreo de la pasta contenía 0,17% en peso de fósforo. De acuerdo con la medida del área superficial específica, se encontró que el área superficial específica del pigmento de aluminio recubierto con resina era de 7,0 m²/g, y que el pigmento contenía 0,24 mg/m² de fósforo por unidad de área superficial.

<Ejemplo 6>

- 15 En un matraz retirable de 1 l se dispusieron 115,2 g de la pasta de aluminio del mismo tipo que en el ejemplo 1 y 356,0 g de disolvente mineral y se agitó la mezcla en tanto se introducía gas nitrógeno, y se dispersó de forma uniforme el pigmento de aluminio. Se disolvió en 36,5 g de MEK 1,5 g de fosfato de ácido 2-metacrililoietílico del mismo tipo que en el ejemplo 1, y se añadió lentamente la solución por goteo a la suspensión que se agita durante 20 minutos usando un embudo de goteo. Se confirmó en este punto que fosfato de ácido 2-metacrililoietílico estaba finamente dispersado en la suspensión. Se mantuvo la suspensión durante 40 minutos para adsorben éster de fosfato en el pigmento de aluminio. La temperatura del sistema aumentó hasta 80° C, al que se añadieron 7,5 g de trimetacrilato de trimetilolpropano, seguido de una solución de 0,75 g de azobisisobutironitrilo (reactivo) disuelto en 7,6 g de MEK. Se polimerizó a 80° C durante 5 horas llevando a cabo el recubrimiento con resina.

- 25 Tras completarse la polimerización, se enfrió la suspensión hasta temperatura ambiente, se filtró, se lavó por completo con disolvente mineral y se amasó hasta ser uniforme, y se obtuvo una pasta que contiene un pigmento de aluminio recubierto con resina como el pigmento de metal recubierto con resina. El contenido en componente no volátil de la pasta fue de 58,4% en peso, y la cantidad de la resina recubierta fue de 11,7 g en base a 100 g de un componente de aluminio. Como resultado del análisis cuantitativo de fósforo, el pigmento de aluminio recubierto con resina obtenido mediante espolvoreo de la pasta contenía 0,27% en peso de fósforo. De acuerdo con la medida del área superficial específica, se encontró que el área superficial específica del pigmento de aluminio recubierto con resina era de 7,6 m²/g, y que el pigmento contenía 0,35 mg/m² de fósforo cuando el valor medido se transformaba por unidad de área superficial.

<Ejemplo comparativo 1>

- 35 Se llevó a cabo el presente ejemplo comparativo mediante el procedimiento de acuerdo con el ejemplo 1 descrito en la publicación de patente japonesa nº 01-049746. En el presente ejemplo comparativo no se llevó a cabo la adsorción de éster de fosfato sobre el pigmento de metal, y se llevó a cabo solo el recubrimiento con resina. En un matraz retirable de 1 l se dispusieron 115,2 g de la pasta de aluminio del mismo tipo que en el ejemplo 1 y 440,0 g de disolvente mineral y se agitó la mezcla en tanto se introducía gas nitrógeno, y aumentó la temperatura del sistema hasta 80° C. Luego se añadió a esto 0,38 g de ácido acrílico (fabricado por OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD.) para continuar la agitación a 80° C durante 30 minutos. La cantidad de ácido acrílico que se tiene que añadir fue de 0,5% en peso en base a aluminio, y cuando se transformaba por unidad de área superficial fue de 0,9 mg/m². A continuación se añadieron 7,5 g de trimetacrilato de trimetilolpropano y 0,75 g de azobisisobutironitrilo (reactivo) para llevar a cabo la polimerización a 80° C durante 5 horas.

- 45 Tras completarse la polimerización, se enfrió la suspensión hasta temperatura ambiente, se filtró, se lavó por completo con disolvente mineral y se amasó hasta ser uniforme, y se obtuvo una pasta que contiene un pigmento de aluminio recubierto con resina. El contenido en componente no volátil de la pasta fue de 52,6% en peso, y la cantidad de la resina recubierta fue de 11,5 g en base a 100 g de un componente de aluminio.

<Ejemplo comparativo 2>

- 50 Se llevó a cabo el presente ejemplo comparativo mediante el procedimiento de acuerdo con el ejemplo 3 descrito en la publicación internacional WO02/031061 de Pamphlet. En el presente ejemplo comparativo, no se llevó a cabo el recubrimiento en el pigmento de metal, y se llevó a cabo solo la adsorción de éster fosfato. Se cargó una amasadora mezcladora con 100 g de la pasta de aluminio del mismo tipo que en el ejemplo 1, y se añadió a esto 20 g de 3-(2-etilhexiloxi)propilamina y se amasó la mezcla durante 5 minutos. Se añadió poco a poco a 100 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno que contiene 30% en peso de peróxido de hidrógeno, 8 g de molibdeno metal en polvo, se hizo reaccionar la mezcla, se disolvió la solución resultante en 175 g de alcohol isopropílico, y se añadió la solución a la pasta anterior y se amasó la mezcla a 60° C durante otra hora más. Se disolvió 10 g de fosfato de ácido oleico en 100 g de dipropilenglicolmonometiléter para hacer una solución, y luego se añadió la solución a la pasta y se amasó la mezcla a temperatura ambiente durante otros 30 minutos. El contenido en componente no volátil de la pasta se midió siendo 63,2% en peso.

<Ejemplo comparativo 3>

Se llevó a cabo el presente ejemplo comparativo mediante el procedimiento de acuerdo con el ejemplo 10 descrito en la publicación de patente japonesa nº 01-049746. En un matraz retirable de 1 l se dispusieron 115,2 g de la pasta de aluminio del mismo tipo que en el ejemplo 1 y 399,8 g de disolvente mineral y se agitó la mezcla en tanto se introducía gas nitrógeno, y aumentó la temperatura del sistema hasta 80° C. Luego se añadió a esto 0,39 g de fosfato de ácido 2-metacrililoiloxietílico del mismo tipo que en el ejemplo 1, y se mantuvo la pasta agitando a 80° C durante 30 minutos. La cantidad del éster de fosfato que se tiene que añadir era de 0,5% en peso en base al aluminio y cuando se transformó por unidad de área superficial, llegó hasta 0,9 mg/m². A continuación se añadieron 7,5 g de trimetacrilato de trimetilolpropano (LIGHT ESTER TMP fabricado por Kyoisha Chemical Co., Ltd.) y 0,75 g de azobisisobutironitrilo (reactivo) para llevar a cabo la polimerización a 80° C durante 5 horas.

Tras completarse la polimerización, se enfrió la suspensión hasta temperatura ambiente y se filtró, y luego se observó. Debido a que se encontró que un agregado de partícula de aproximadamente 1 mm era mixto, se tamizó la suspensión por vía húmeda usando un tamiz con un tamaño de malla de 150 µm y se separó el agregado de partícula. Se lavó luego con hexano el agregado de partícula y se secó al aire durante la noche. Se obtuvo 0,48 g del agregado de partícula. Se filtró la suspensión que se pasó a través del tamiz, se lavó por completo con disolvente mineral, y se amasó hasta ser uniforme dando una pasta que contiene un pigmento de aluminio recubierto con resina. El contenido en componente no volátil de la pasta fue de 50,0% en peso, y la cantidad de la resina recubierta fue de 11,3 g en base a 100 g del componente aluminio. Como resultado del análisis cuantitativo de fósforo en el pigmento de aluminio recubierto con resina obtenido por espolvoreo de la pasta y el agregado particulado no se detectó fósforo en el pigmento de aluminio recubierto con resina y se detectó 12,82% en peso de fósforo en el agregado particulado.

Antes del experimento del ejemplo comparativo 3, como un ensayo preliminar, se dispusieron 440 g de disolvente mineral y 0,36 g de fosfato de ácido 2-metacrililoiloxietílico en un matraz separable de 1, y se agitó la mezcla a 80° C durante 30 minutos mientras se introduce gas nitrógeno. En este sistema no se disolvió fosfato de ácido 2-metacrililoiloxietílico en absoluto en disolvente mineral y se separó la fase.

[Tabla 1]

		Ejemplos					
		1	2	3	4	5	6
Pigmento de aluminio		7640NS (Nota 1)	1440YL (Nota 2)	5680NS (Nota 3)	7640NS	7640NS	7640NS
Especies monoméricas en etapa de adsorción		MP (Nota 4)	MP	MP	MP	MP	MP
Cantidad de monómero adsorbido /% en peso/Al)		2,0	0,6	3,8	0,5	2,0	2,0
Cantidad de monómero adsorbido (mg/m ²)		3,7	3,6	3,6	0,9	3,7	3,7
Cantidad de resina recubierta (g/100 g Al)		11,3	3,8	25,2	11,0	10,2	11,7
Área de superficie específica tras recubrimiento con resina (m ² /g)		8,2	2,0	15,0	7,0	7,0	7,6
Contenido en fósforo (% en peso)		0,29	0,10	0,48	0,06	0,17	0,27
Contenido en fósforo (mg/m ²)		0,36	0,49	0,32	0,09	0,24	0,35
Resistencia a álcalis	LogT	0,80	1,10	0,68	0,73	0,90	0,80
	ΔLogT	0,22	0,46	0,16	0,15	0,31	0,22
Resistencia al agua	Cantidad de gas de pintura generado (ml)	0,0	2,6	0,1	0,3	0,7	3,6
Evaluación de resistencia a álcalis		Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena
Evaluación de resistencia al agua		Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena

[Tabla 2]

		Ejemplos Comparativos		
		1	2	3
Pigmento de aluminio		7640NS	7640NS	7640NS
Especies monoméricas en etapa de adsorción		AA ^(nota 5)	-	MP
Cantidad de monómero adsorbido (% en peso/Al)		0,5	0,0	0,5
Cantidad de monómero adsorbido (mg/m ²)		0,9	0,0	0,9
Cantidad de resina recubierta (g/100 g Al)		11,5	0,0	11,3
Área de superficie específica tras recubrimiento con resina (m ² /g)		-	-	7,2
Contenido en fósforo (% en peso)		0,00	-	< 0,02
Contenido en fósforo (mg/m ²)		0,00	-	< 0,03
Resistencia a álcalis	LogT	0,65	0,58	0,57
	ΔLogT	0,07	-0,01	-0,01
Resistencia al agua	Cantidad de gas de pintura generado (ml)	10,0	0,0	> 20
Evaluación de resistencia a álcalis		Mala	Mala	Mala
Evaluación de resistencia al agua		Mala	Buena	Mala

Nota 1: 7640NS es fabricado por TOYO ALUMINIUM K.K. (contenido en componentes no volátiles de 65,1% en peso, tamaño medio de partícula de 16 µm, área superficial específica de 5,5 m²/g).

Nota 2: 1440YL es fabricado por TOYO ALUMINIUM K.K. (contenido en componentes no volátiles de 71,0% en peso, tamaño medio de partícula de 31 µm, área superficial específica de 1,7 m²/g).

Nota 3: 5680NS es fabricado por TOYO ALUMINIUM K.K. (contenido en componentes no volátiles de 70,8% en peso, tamaño medio de partícula de 8,7 µm, área superficial específica de 10,4 m²/g).

Nota 4: MP es fosfato de ácido 2-metacrililoiloxietílico (nombre comercial: LIGHT ESTER P-1M) fabricado por Kyoeisha Chemical Co., Ltd.

Nota 5: AA es ácido acrílico fabricado por OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD.

Como se muestra en la tabla 1 y tabla 2 los resultados indican que el rendimiento tanto de la resistencia a álcalis como al agua no es suficientemente buena en el ejemplo comparativo 1 donde se adsorbe ácido acrílico en el pigmento de metal, y luego se forma una capa de recubrimiento de resina. El rendimiento de la resistencia a álcalis en el ejemplo comparativo 2 no es suficientemente bueno, donde se lleva a cabo el tratamiento de superficie para el fin de proporcionar resistencia al agua, pero no se llevaron a cabo ni adsorción de un éster de fosfato ni formación de una capa de recubrimiento de resina. En el ejemplo comparativo 3, si bien se puso en contacto un éster de fosfato con el pigmento de metal antes de llevar a cabo un tratamiento de recubrimiento para formar una capa de recubrimiento con resina, el rendimiento de resistencia tanto a álcalis como a agua no es suficientemente bueno ya que el éster de fosfato se añadía directamente al disolvente mineral, un disolvente malo para un éster de fosfato, y de ahí que el éster de fosfato no fuese puesto en contacto con el pigmento de metal en un estado disuelto o un estado finamente disperso.

Por otro lado se puede entender que cuando se usaron los pigmentos de metal recubierto con resina de los ejemplos 1 a 6 es posible conciliar la resistencia al agua de una pintura con base de agua y la resistencia química de una película en un nivel favorable.

Se debe entender que las realizaciones y ejemplos descritos en esta invención son sólo a título ilustrativo a todos los efectos y no limitativo. Se pretende que el ámbito de la presente invención se indique no solo por la descripción proporcionada anteriormente sino también por las reivindicaciones y todos los significados equivalentes a las reivindicaciones y toda modificación se incluyan dentro del alcance de las reivindicaciones en la presente invención.

5 Aplicabilidad industrial

De acuerdo con la presente invención es posible proporcionar un pigmento de metal recubierto con resina para obtener una pintura con base de agua que presenta estabilidad al almacenamiento, en particular mejor resistencia al agua y una película que presenta mejor resistencia química. Usando el pigmento de metal recubierto con resina de la presente invención en una pintura con base de agua se obtiene una película que presenta excelente resistencia química incluso cuando se forma una película en capa única.

10

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de un pigmento de metal recubierto con resina que comprende:

una etapa de adsorción que pone en contacto una solución de un componente de éster de fosfato (A) que contiene mono- o diésteres de fosfato que presenta un enlace doble polimerizable por radicales, o un líquido de dispersión que contiene dicho componente de éster fosfato (A) dispersado en un disolvente, con un pigmento de metal para preparar un pigmento de metal que adsorbe éster de fosfato que contiene un éster de fosfato adsorbido en la superficie de dicho pigmento de metal;

una etapa de preparación de suspensión para la preparación de una suspensión para polimerización obtenida por dispersión de dicho pigmento de metal que adsorbe éster de fosfato en un disolvente para la polimerización y disolución de un componente de polimerización (B) que incluye un monómero y/o un oligómero que presenta al menos un enlace doble polimerizable en dicho disolvente para polimerización; y

una etapa de recubrimiento de polimerización de dicho componente de polimerización (B) para formar una capa de recubrimiento de resina en la superficie de dicho pigmento de metal que adsorbe el éster de fosfato, en el que dicho líquido de dispersión es obtenido mezclando una solución obtenida disolviendo dicho componente éster de fosfato (A) en un primer disolvente, con un segundo disolvente, y

dicho disolvente para polimerización es un disolvente que presenta solubilidad a 25° C de dicho componente (A) éster de fosfato de 10 g o menos respecto a 100 g de dicho disolvente.

2. El procedimiento de producción de un pigmento de metal recubierto con resina de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha etapa de preparación de la suspensión incluye las etapas de:

preparación de una suspensión de pigmento en la que dicho pigmento de metal que adsorbe el éster de fosfato se dispersa en dicho disolvente para polimerización; y

mezclar dicho componente de polimerización (B) con dicha suspensión de pigmento.

3. El procedimiento de producción de un pigmento de metal recubierto con resina de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además, tras dicha etapa de adsorción, una etapa de polimerización del éster de fosfato adsorbido en dicho pigmento de metal de adsorción de éster de fosfato.

4. El procedimiento de producción de un pigmento de metal recubierto con resina de acuerdo con la reivindicación 1, en el que es utilizado un disolvente polar como un disolvente en la solución de dicho componente éster de fosfato (A).

5. El procedimiento de producción de un pigmento de metal recubierto con resina de acuerdo con la reivindicación 1, en el que es utilizado el mismo tipo de disolvente como dicho segundo disolvente y dicho disolvente para polimerización.

6. El procedimiento de producción de un pigmento de metal recubierto con resina de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho componente de éster de fosfato (A) es fosfato de ácido 2-metacrililoixietílico.

7. El procedimiento de producción de un pigmento de metal recubierto con resina de acuerdo con la reivindicación 1, en el que un contenido de fósforo por unidad de área superficial de dicho pigmento de metal recubierto con resina se encuentra dentro de un intervalo de 0,05 a 1,3 mg/m².

8. El procedimiento de producción de un pigmento de metal recubierto con resina de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho componente de polimerización (B) incluye un monómero que presenta al menos dos enlaces dobles polimerizables.

FIG.1

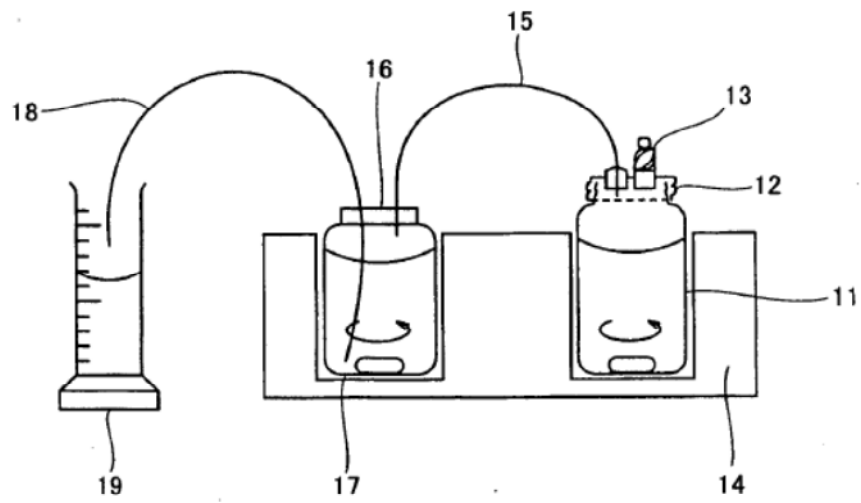


FIG.2

