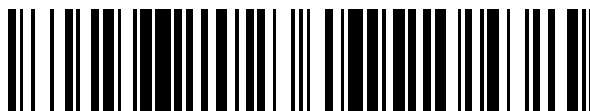


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 640**

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 14169432 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017 EP 2784134**

54 Título: **Pigmento metálico recubierto de resina y pintura a base de agua que hace uso del pigmento**

30 Prioridad:

31.10.2005 JP 2005316087

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

02.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 661 640 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

Pigmento metálico recubierto de resina y pintura a base de agua que hace uso del pigmento

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un pigmento metálico revestido de resina contenido en una pintura metálica o similar para su uso en la pintura de un metal o un plástico. Más específicamente, la presente invención se refiere a un pigmento metálico revestido de resina que tiene una excelente estabilidad de almacenamiento de la pintura, en particular, resistencia al agua cuando se usa como pintura a base de agua, y que exhibe una resistencia química excelente cuando se conforma en una película.

Antecedentes de la invención

- 10 Debido a una mayor preocupación por los problemas ambientales, recientemente ha llamado la atención una pintura a base de agua o una pintura en polvo como pinturas de baja contaminación sin usar un disolvente orgánico. Incluso en el caso de estas pinturas, se requiere una propiedad decorativa metálica en una amplia gama de aplicaciones, como en una pintura convencional a base de disolvente orgánico, y por lo tanto, es indispensable el uso de un pigmento metálico. En el recubrimiento en polvo, el artículo a recubrir se limita sustancialmente a los que contienen metal, debido a las restricciones del recubrimiento electrostático y la cocción a alta temperatura. Por otro lado, cuando se utiliza un pigmento metálico para una pintura a base de agua, el pigmento metálico puede reaccionar con agua en la pintura y convertirse en negro o generar un gas de hidrógeno en algunos casos, causando un problema de mala estabilidad de almacenamiento de la pintura.

- 20 Las tecnologías para mejorar la estabilidad de almacenamiento de la pintura incluyen los siguientes. La patente japonesa abierta al público n.º 2-120368 (documento de patente 1) propone que se use una mezcla de un éster de organofosfato que tiene un resto éster que contiene un grupo alifático saturado y que no contiene grupo alifático insaturado, y un éster de organofosfato que tiene un resto éster que contiene un grupo alifático insaturado como componente pigmentario. La patente japonesa abierta al público n.º 6-57171 (documento de patente 2) propone que la superficie de un copo de aluminio esté recubierta con una película de ácido molíbdico. El folleto de la publicación internacional WO02/031061 (documento de patente 3) propone un pigmento de aluminio capaz de formar una película derivada de ácido peroximolíbdico, y que también contiene al menos una amina seleccionada entre una alquilamina, una arilamina, una alcanolamina y una alcoxilamina.

- 25 Sin embargo, el pigmento metálico obtenido por estas tecnologías es excelente en la estabilidad de almacenamiento como pintura a base de agua, pero es inferior en cuanto a resistencia química cuando se forma en una película. En consecuencia, el uso está prácticamente limitado solo al caso en el que se aplica el sobrerrecubrimiento, y por lo tanto existe un problema tal como una baja versatilidad.

- 30 Por otro lado, en el recubrimiento de plástico de un teléfono móvil y un ordenador personal, dado que el artículo debe estar listo para el uso real después del recubrimiento solo una vez desde el punto de vista del coste, también se requiere una excelente resistencia química para la película en estas aplicaciones. Para resolver el problema, la patente japonesa abierta al público n.º 62-081460 (documento de patente 4) propone un polvo metálico recubierto con un copolímero 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 n.º 01-049746 (documento de patente 5) propone un pigmento metálico revestido de resina, en el que la superficie del pigmento metálico está recubierta por una fuerte adhesión con una resina muy tridimensionalizada compuesta de un ácido carboxílico insaturado polimerizable por radicales y/o un mono- o di-éster de fosfato que tiene un doble enlace polimerizable por radicales y un monómero que tiene 3 o más enlaces dobles polimerizables por radicales, y la resistencia a los álcalis es de 1,0 o menos y el pigmento no se aglomera sustancialmente en una prueba de estabilidad a la resistencia térmica. La patente japonesa abierta al público n.º 64-040566 (documento de patente 6) propone una escama de aluminio que tiene una superficie microscópicamente lisa, que está revestida uniformemente con un copolímero obtenido haciendo reaccionar al menos dos compuestos seleccionados del grupo que consiste en oligómeros y monómeros que tienen al menos un doble enlace polimerizable. La patente japonesa abierta al público n.º 2005-146111 (documento de patente 7) propone un pigmento de aluminio revestido de resina en el que la superficie de un pigmento de aluminio material se recubre con un copolímero obtenido polimerizando un monómero que tiene un doble enlace polimerizable, un monómero que tiene un doble enlace polimerizable y un anillo de benceno, y ácido metacrílico.

- 35 Aunque estas tecnologías satisfacen las necesidades del mercado en la aplicación de una pintura a base de disolvente orgánico, sigue existiendo el problema de que la resistencia al agua no es suficiente en la aplicación de una pintura a base de agua. Habitualmente, la resistencia química puede que no mejore mediante un tratamiento de superficie para conferir resistencia al agua, mientras que la resistencia al agua puede que no mejore mediante un tratamiento superficial para conferir resistencia química. Como resultado, es difícil lograr tanto resistencia al agua como resistencia química a un nivel lo suficientemente practicable.

50 Como tecnología de tratamiento de superficies que combina resistencia al agua y resistencia química, el folleto de la publicación internacional WO96/038506 (documento de patente 8) propone un pigmento metálico revestido de

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 tiene un doble enlace polimerizable por radicales, y/o un agente de acoplamiento que tiene un doble enlace polimerizable por radicales, (B) un monómero que tiene 3 o más dobles enlaces polimerizables por radicales y (C) un iniciador de polimerización que se produce al añadir el componente (A) primero para tratar el pigmento metálico, y a continuación añadir gradualmente al menos uno de los componentes (B) y (C) para formar una capa de resina polimerizada sobre la superficie. La patente japonesa abierta al público n.º 2000-044835 (documento de patente 9) propone un pigmento metálico revestido de resina que se prepara dispersando un pigmento metálico obtenido mediante un método de trituración de película de deposición física de vapor en un disolvente orgánico, añadiendo (A) al menos un tipo seleccionado entre un ácido carboxílico insaturado polimerizable por radicales, un mono- o diéster de fosfato o fosfonato que tiene un doble enlace polimerizable por radicales y un agente de acoplamiento que tiene un doble enlace polimerizable por radicales, y además añadiendo (B) un monómero que tiene 3 o más dobles enlaces polimerizables por radicales y (C) un iniciador de la polimerización, en el que al menos uno de los componentes (B) y (C) se añade gradualmente, seguido de polimerización.

Sin embargo, en los documentos de patente anteriores, la resistencia al agua se evalúa mediante una cantidad de gas generado medido a 50 °C durante 24 horas usando una pintura que tiene un pH ajustado a 9,5. En estas condiciones, esencialmente se evalúa la resistencia a los álcalis y, por lo tanto, la resistencia al agua no se evalúa adecuadamente. En los últimos años, el pH de una pintura a base de agua habitualmente se ajusta dentro de un intervalo de aproximadamente 7,5 a 8,8, y la resistencia al agua habitualmente se evalúa mediante la generación de gas durante al menos varios días.

En otras palabras, las necesidades de una pintura metálica a base de agua con baja contaminación y una alta versatilidad aumentan cada vez más, pero nunca se ha completado la tecnología capaz de lograr tanto la resistencia al agua como la resistencia química a un nivel lo suficientemente practicable.

Documento de patente 1: Patente japonesa abierta al público n.º 2-120368
 Documento de patente 2: Patente japonesa abierta al público n.º 6-57171
 Documento de patente 3: Folleto de la publicación internacional WO02/031061
 Documento de patente 4: Patente japonesa abierta al público n.º 62-081460
 Documento de patente 5: Publicación de patente japonesa n.º 01-049746
 Documento de patente 6: Patente japonesa abierta al público n.º 64-040566
 Documento de patente 7: Patente japonesa abierta al público n.º 2005-146111
 Documento de patente 8: Folleto de la publicación internacional WO96/038506
 Documento de patente 9: Patente japonesa abierta al público n.º 2000-044835

Divulgación de la invención

Problemas a resolver por la invención

Un objeto de la presente invención es resolver los problemas anteriores y proporcionar un pigmento metálico revestido de resina capaz de mejorar la estabilidad de la pintura, particularmente la resistencia al agua de una pintura a base de agua, y asegurar la resistencia química de una película formada aplicando la pintura a base de agua a un nivel lo suficientemente practicable, y una pintura a base de agua de baja contaminación y muy versátil que utiliza el pigmento de metal revestido de resina.

Medios para resolver los problemas

La presente invención se refiere a un pigmento metálico revestido de resina que incluye un pigmento metálico, una capa de éster de fosfato y una capa de recubrimiento de resina que recubre el pigmento metálico con la capa de éster de fosfato interpuesta entre ellos, en el que la capa de éster de fosfato está compuesta de mono- y/o diésteres de fosfato que tienen un doble enlace polimerizable por radicales, o un homopolímero o un copolímero de mono- y/o diésteres de fosfato, la capa de recubrimiento de resina está compuesta de un homopolímero o un copolímero obtenido por polimerización de un monómero y/o un oligómero que tiene al menos un doble enlace polimerizable, y un contenido de fósforo por área superficial unitaria del pigmento metálico revestido de resina dentro de un intervalo de 0,05 a 1,3 mg/m².

La presente invención también se refiere a un pigmento metálico revestido de resina, en el que la capa de éster de fosfato está compuesta de fosfato de ácido 2-metacrilóiloxietílico.

La presente invención también se refiere a una pintura a base de agua que incluye el pigmento metálico revestido de resina y un aglutinante.

Efectos de la invención

De acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar un pigmento metálico revestido de resina capaz de lograr estabilidad de almacenamiento, particularmente resistencia al agua cuando se usa como pintura a base de agua y resistencia química de una película a un nivel lo suficientemente practicable.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista esquemática que muestra un aparato usado para medir la cantidad de gas de hidrógeno generado.

La Figura 2 es una gráfica que muestra una relación entre Log (tiempo transcurrido) (segundos) y la cantidad de gas generado, medido utilizando el aparato que se muestra en la Figura 1.

Descripción de los signos de referencia

11: Reactor, 12: Tapón de rosca, 13: Llave de dos vías, 14: Baño seco con agitador, 15,18: Tubo de teflón (marca registrada), 17: Baño de agua, 19: Cilindro de medición

Mejores modos para realizar la invención

Un método para producir un pigmento metálico revestido de resina de la presente invención se caracteriza por adsorber uniformemente un éster de fosfato que tiene un doble enlace polimerizable por radicales sobre la superficie de un pigmento metálico para formar una capa de recubrimiento de resina, e incluye una etapa de adsorción para poner en contacto una solución de un componente de éster de fosfato (A) que contiene mono- y/o diésteres de fosfato que tienen un doble enlace polimerizable por radicales, o un líquido de dispersión que contiene el componente de éster de fosfato (A) dispersado en un disolvente con un pigmento metálico para preparar un pigmento metálico adsorbente de éster de fosfato que contiene un éster de fosfato adsorbido sobre la superficie del pigmento metálico, una etapa de preparación de una suspensión de preparar una suspensión para la polimerización, obtenida dispersando el pigmento metálico adsorbente de éster de fosfato en un disolvente para su polimerización y disolviendo un componente de polimerización (B) que incluye un monómero y/o un oligómero que tiene al menos un doble enlace 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 sobre la superficie del pigmento metálico adsorbente de éster de fosfato.

Es decir, en la presente invención, el éster de fosfato se adsorbe sobre la superficie del pigmento metálico y a continuación se forma la capa de recubrimiento de resina. El éster de fosfato usado en la presente invención sirve como inhibidor de la corrosión para la superficie del pigmento metálico, mientras que la capa de recubrimiento de resina usada en la presente invención tiene una acción para mejorar la resistencia química del pigmento metálico. Por consiguiente, el método de adsorber uniformemente el éster de fosfato sobre la superficie del pigmento metálico y a continuación formar uniformemente la capa de recubrimiento de resina sobre el pigmento metálico adsorbente de éster de fosfato proporciona un pigmento metálico revestido de resina para conferir una excelente resistencia al agua cuando se usa como pintura y una excelente resistencia química cuando se conforma en una película.

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

<Etapa de adsorción>

En la etapa de adsorción en el método de producción de la presente invención, una solución del componente de éster de fosfato (A) o un líquido de dispersión compuesto del componente de éster de fosfato (A) dispersado en un disolvente se pone en contacto con el pigmento metálico. El líquido de dispersión se prepara disolviendo el componente de éster de fosfato (A) en un primer disolvente y a continuación mezclando la solución resultante con un segundo disolvente. El método permite dispersar finamente el componente de éster de fosfato (A) en el líquido de dispersión. Es decir, dado que el componente de éster de fosfato (A) se pone en contacto con el pigmento metálico en un estado de disolución o en un estado finamente disperso en la presente invención, el éster de fosfato se adsorbe uniformemente sobre la superficie del pigmento metálico.

Como método de tratamiento, en el que el éster de fosfato se pone en contacto con el pigmento metálico en un estado de disolución usando un disolvente que disuelve el componente de éster de fosfato (A), adsorbiendo de este modo uniformemente el éster de fosfato, por ejemplo, se puede ejemplificar el siguiente método. El pigmento metálico a menudo está disponible en el mercado en forma de pasta que contiene un disolvente o disolventes tal como un hidrocarburo alifático y/o un hidrocarburo aromático, solo o en combinación de dos o más tipos de estos disolventes como disolvente de mezcla. Estos disolventes habitualmente son aquellos que no disuelven un mono- o diéster de fosfato que tiene un doble enlace polimerizable por radicales (no disolvente) o que sí los disuelven pero tiene baja solubilidad (mal disolvente).

Un método para preparar la solución del componente de éster de fosfato (A) en la presente invención incluye un método de sustitución preliminar de un disolvente en una pasta de pigmento metálico con un disolvente que disuelve

el componente de éster de fosfato (A), seguido de la adición del componente de éster de fosfato (A) y amasado adicional. El componente de éster de fosfato (A) se puede añadir tal como está, o después de diluir con un disolvente que disuelve el componente de éster de fosfato (A).

También es posible emplear un método en el que la pasta de pigmento metálico se diluye con un disolvente que disuelve el componente de éster de fosfato (A) y se le añade el componente de éster de fosfato (A) y a continuación la mezcla se amasa o se agita. Sin embargo, en este caso, un hidrocarburo alifático o hidrocarburo aromático o la mezcla disolvente del mismo (es decir, un mal disolvente para el componente de éster de fosfato (A)) originados a partir de la pasta de pigmento metálico y un disolvente que disuelve el componente de éster de fosfato (A) (es decir, un buen disolvente para el componente de éster de fosfato (A)) terminan por mezclarse en el sistema. Por lo tanto, es necesario que la cantidad del buen disolvente que se vaya a añadir se controle para que tenga una composición que permita que se disuelva el componente de éster de fosfato (A).

También es posible emplear un método, en el que la pasta de pigmento metálico se sustituye preliminarmente con un buen disolvente para el componente de éster de fosfato (A), la pasta de pigmento metálico se dispersa en el buen disolvente para hacer una suspensión, y el componente de éster de fosfato (A) se añade a la suspensión espesa resultante con agitación. En este método, la siguiente reacción de polimerización puede realizarse directamente, o el pigmento metálico que adsorbe el éster de fosfato puede aislarse en forma de pasta por filtración y a continuación suministrarse a la siguiente etapa. En el caso de realizar la operación de filtración, cuando la cantidad del componente de éster de fosfato (A) a añadir excede la cantidad de adsorción saturada del componente de éster de fosfato (A) sobre una partícula de pigmento, el componente de éster de fosfato en exceso se descarga fuera del sistema junto con el filtrado.

También es posible emplear un método, en el que la pasta de pigmento metálico se dispersa en un buen disolvente para el componente de éster de fosfato (A), ya que se trata de una suspensión, y el componente de éster de fosfato (A) se añade a la suspensión resultante con agitación. En este método, dado que el mal disolvente originado a partir de la pasta de pigmento metálico y el buen disolvente acaban por mezclarse en el sistema, la cantidad del buen disolvente debe controlarse para que tenga una composición que permita que el componente de éster de fosfato (A) se disuelva. Es posible que la suspensión se sirva directamente para la siguiente reacción de polimerización, o que la suspensión se filtre para aislar el pigmento metálico adsorbente de éster de fosfato en forma de pasta. En el caso de realizar la operación de filtración, cuando la cantidad del componente de éster de fosfato (A) a añadir excede la cantidad de adsorción saturada del componente de éster de fosfato (A) sobre la partícula de pigmento, el componente de éster de fosfato en exceso (A) se descarga fuera del sistema junto con el filtrado.

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

Es posible emplear un método, en el que la pasta de pigmento metálico se sustituye preliminarmente con el segundo disolvente, la pasta de pigmento metálico se dispersa en el segundo disolvente para formar una suspensión y se añade lentamente el líquido de dispersión del componente de éster de fosfato (A) o una solución que contiene el componente de éster de fosfato (A) y el primer disolvente a la suspensión resultante durante 10 minutos o más con agitación. De acuerdo con el método, el componente de éster de fosfato (A) separado en fases en el segundo disolvente se adsorbe uniformemente sobre toda la superficie del pigmento metálico. También es posible que la siguiente reacción de polimerización se lleve a cabo después de la etapa de adsorción tal como está, o que el pigmento metálico que adsorbe el éster de fosfato se aisle en forma de pasta por filtración y a continuación se suministre a la siguiente etapa. Sin embargo, en el caso de realizar la operación de filtración, cuando la cantidad del componente de éster de fosfato (A) a añadir excede la cantidad de adsorción saturada del componente de éster de fosfato (A) sobre la partícula de pigmento, el componente de éster de fosfato en exceso (A) se descarga fuera del sistema junto con el filtrado.

También es posible emplear un método en el que la pasta de pigmento metálico se dispersa tal como está en el segundo disolvente para formar una suspensión, un líquido de dispersión del componente de éster de fosfato (A) o una solución que contiene el componente de éster de fosfato (A) y el primer disolvente se añade lentamente a la suspensión espesa resultante durante 10 minutos o más con agitación, y el componente de éster de fosfato separado en fases (A) se adsorbe sobre la superficie del pigmento metálico. En este método, dado que un mal disolvente originado a partir de la pasta de pigmento metálico y el segundo disolvente acaban por mezclarse en el sistema, la cantidad del segundo disolvente debe controlarse para que tenga una composición que permita que el componente de éster de fosfato (A) mantenga un estado finamente disperso. También es posible que la suspensión se sirva directamente para la siguiente reacción de polimerización, o que la suspensión se filtre para aislar el pigmento metálico adsorbente de éster de fosfato en forma de pasta. En la etapa acompañada por la operación de filtración, cuando la cantidad del componente de éster de fosfato (A) que se va a añadir excede la cantidad de adsorción saturada del componente de éster de fosfato (A) a la partícula de pigmento, el componente de éster de

fosfato en exceso (A) se descarga fuera del sistema junto con el filtrado.

La pasta o suspensión en la que el componente de éster de fosfato (A) se adsorbe sobre el pigmento metálico en la etapa de adsorción se usa para una etapa de polimerización posterior. La pasta o suspensión espesa obtenida en la etapa de adsorción puede usarse tal como está o puede someterse a sustitución de disolvente antes de su uso. Por ejemplo, cuando la cantidad del componente de éster de fosfato (A) a añadir excede la cantidad de adsorción saturada del componente de éster de fosfato (A) sobre la partícula de pigmento, si la pasta o suspensión resultante se dispersa preliminarmente en un mal disolvente para el componente de éster de fosfato (A), el componente de éster de fosfato en exceso (A) se separa en fases o se precipita para adsorberse sobre el pigmento metálico. Por lo tanto, el exceso de componente de éster de fosfato (A) no se descarga fuera del sistema por filtración. La sustitución del disolvente se puede llevar a cabo para tal fin o fuera de los límites de la siguiente etapa de polimerización.

La presente invención además puede incluir una etapa de polimerización del éster de fosfato absorbido por el pigmento metálico que adsorbe el éster de fosfato después de la etapa de adsorción. En este caso, el éster de fosfato se puede adsorber más fuertemente sobre la superficie del pigmento metálico. Cuando se utiliza un líquido de dispersión del componente de éster de fosfato (A), se puede añadir un agente dispersante al primer o segundo disolvente, si es necesario, con el fin de acelerar la dispersión fina del componente de éster de fosfato (A).

<Pigmento de metal>

Los ejemplos del pigmento metálico usado para la presente invención incluyen, pero sin limitación, escamas de metal tales como aluminio, zinc, cobre, bronce, níquel, titanio y acero inoxidable, y escamas de aleación de los mismos. Entre estos pigmentos metálicos, se prefiere particularmente una escama de aluminio porque es excelente en cuanto a brillo metálico y es barata, y también es fácil de manejar debido al bajo peso específico.

El pigmento metálico utilizado en la presente invención está preferentemente en forma de escamas para usar como pigmento para una pintura metálica. El tamaño medio de partícula del pigmento metálico es preferentemente de aproximadamente 1 a 100 μm , en general, y más preferentemente de 3 a 60 μm . El espesor promedio del pigmento metálico es preferentemente de aproximadamente 0,01 a 5 μm , en general, y más preferentemente de 0,02 a 2 μm .

Cuando el tamaño de partícula promedio del pigmento metálico es de 1 μm o más, la sensación metálica o la sensación de brillo es excelente, y cuando el tamaño medio de partícula es 100 μm o menos, es menos probable que una partícula escamada sobresalga de la superficie de la película y la suavidad o el brillo sobre la superficie de la pintura es favorable. Cuando el espesor promedio del pigmento metálico es de 0,01 μm o más, existen ventajas tales como una mayor resistencia y una excelente manejabilidad durante las etapas de producción, y cuando el espesor promedio es de 5 μm o menos, existen ventajas tales como el bajo coste de producción, además de una excelente suavidad o brillo sobre la superficie de la pintura.

El tamaño medio de partícula del pigmento metálico se determina calculando un volumen promedio de los datos de distribución del tamaño de partícula medidos mediante un método de medición de distribución del tamaño de partícula conocido, tal como difracción láser, un tamiz de micromalla o el método contador Coulter. Además, el espesor promedio se calcula a partir del poder de ocultación y la densidad del pigmento metálico.

En la superficie del pigmento metálico utilizado en la presente invención, se puede adsorber un adyuvante de trituración añadido al triturado. Los ejemplos del adyuvante de trituración incluyen ácidos grasos tales como ácido oleico y ácido esteárico, aminos alifáticos, amidas alifáticas, alcoholes alifáticos y compuestos de éster. Estas sustancias tienen el efecto de suprimir la oxidación innecesaria sobre la superficie del pigmento metálico y mejorar el brillo. La cantidad de adsorción del adyuvante de molienda es preferentemente inferior a 2 partes en masa en base a 100 partes en masa del pigmento metálico. Cuando la cantidad es inferior a 2 partes en masa, existe la ventaja de que es menos probable que se degrade el brillo de la superficie.

Con el fin de proporcionar diversos colores al pigmento metálico utilizado en la presente invención, se pueden adherir diversos colorantes y pigmentos de color sobre la superficie del pigmento metálico.

Los ejemplos del colorante y el pigmento colorante incluyen, pero no están particularmente limitados a, quinacridona, diceto-pirrol-pirrol, isoindolinona, indantrona, perileno, perinona, antraquinona, dioxazina, benzoimidazolona, trifenilmetano quinoftalona, antrapirimidina, amarillo cromo, mica perlada, mica perlada transparente, mica coloreada, mica de interferencia, ftalocianina, ftalocianina halogenada, pigmentos azo (complejos de azometina metálica, pigmentos azo condensados), óxido de titanio, negro de humo, óxido de hierro, ftalocianina de cobre, pigmentos policíclicos condensados y similares.

El método para adherir un pigmento de color al pigmento metálico usado en la presente invención no está particularmente limitado, pero preferentemente es un método en el que un pigmento de color se recubre con un agente dispersante y el pigmento de color resultante se mezcla con el pigmento metálico en una disolvente no polar con agitación para adherir el pigmento de color al pigmento metálico.

Como agente dispersante, se usan preferentemente 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; amino compuestos tales como etilendiamina, trimetilendiamina, tetrametilendiamina, pentametildiamina, hexametildiamina, 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)-γ-aminopropiltrimetoxisilano y N-β-(aminoetil)-γ-aminopropilmetildimetoxisilano; compuestos de quelato de aluminio o titanio; y similares.

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

<Componente de éster de fosfato (A)>

En general se sabe que el ácido fosfórico o un mono- o diéster de fosfato se adsorbe sobre la superficie de un metal para actuar como inhibidor de la corrosión del metal de tipo adsorción. El mono- y/o di-éster de fosfato que tiene un doble enlace polimerizable por radicales usado como un componente de éster de fosfato (A) en la presente invención es una sustancia que tiene ambas funciones de inhibidor de la corrosión de metal de tipo adsorción y capacidad de polimerización por radicales. Se considera que se consigue la resistencia al agua como una de las propiedades que tiene el pigmento metálico revestido con resina preparado por la presente invención adsorbiendo uniformemente el componente de éster de fosfato (A) sobre la superficie del pigmento metálico a polimerizar.

Ejemplos específicos del componente de éster de fosfato preferido (A) usado en la presente invención incluyen fosfato de ácido 2-metacrililoixietílico, fosfato de ácido di-2-metacrililoixietílico, fosfato de ácido tri-2-metacrililoixietílico, fosfato de ácido 2-acrililoixietílico, fosfato de ácido di-2-acrililoixietílico, fosfato de ácido tri-2-acrililoixietílico, fosfato de ácido difenil-2-metacrililoixietílico, fosfato de difenil-2-acrililoixietílico, fosfato de ácido dibutil-2-metacrililoixietílico, fosfato de ácido dibutil-2-acrililoixietílico, fosfato de ácido dioctil-2-metacrililoixietílico, fosfato de ácido dioctil-2-metacrililoixietílico, fosfato de ácido dioctil-2-acrililoixietílico, fosfato de ácido de 2-metacrililoixipropílico, fosfonato de bis (2-cloroetil) vinilo, fosfono-succinato 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 de éster de fosfato (A) más preferible son monoésteres fosfóricos tales como fosfato de ácido 2-metacrililoixietílico y fosfato de ácido 2-acrililoixietílico. Particularmente, se usa preferentemente fosfato de ácido 2-metacrililoixietílico.

El componente de éster de fosfato (A) de la presente invención puede estar constituido únicamente por mono- y/o diésteres de fosfato que tienen capacidad de polimerización por radicales, pero pueden contener además mono- y/o diésteres de fosfato que no tienen doble enlace polimerizable por radicales. Los ejemplos de mono- y/o diésteres de fosfatos que no tienen ningún doble enlace polimerizable por radicales incluyen fosfato de ácido metílico, fosfato de ácido etílico, fosfato de ácido butílico, fosfato de ácido isodecílico, ácido fenilfosfónico, fosfato de ácido 2-etilhexílico, fosfato de ácido laurílico, fosfato de ácido estearílico, fosfato de ácido oleílico, fosfato de ácido dimetílico, fosfato de ácido dietílico, fosfato de ácido dibutílico, fosfato de ácido diisodecílico, fosfato de ácido di-2-etilhexílico, fosfato de ácido dilaurílico, fosfato de ácido diestearílico, fosfato de ácido dioleílico y similares.

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

Como disolvente para preparar una solución del componente de éster de fosfato (A) utilizado en la presente invención, se puede usar un disolvente que disuelva el componente de éster de fosfato (A) y se puede utilizar un único disolvente o una mezcla disolvente de dos o más tipos de disolventes. El disolvente preferido difiere dependiendo de la composición del componente de éster de fosfato (A), y se puede seleccionar un disolvente óptimo en vista de la combinación con el componente de éster de fosfato (A) que vaya a usarse.

Dado que la unidad de ácido fosfórico exhibe una fuerte polaridad, el disolvente que disuelve el componente de éster de fosfato (A) está limitado a un disolvente polar, y se recomiendan cetonas y alcoholes. Entre los disolventes polares, el agua y los disolventes básicos son inadecuados. En caso de usar agua, cuando se usa un pigmento de aluminio o similar como pigmento metálico, se hacen reaccionar agua y aluminio para generar hidrógeno gaseoso. En el caso de usar un disolvente básico, dado que el disolvente básico forma una sal junto con una unidad ácida de ácido fosfórico, el componente de éster de fosfato (A) puede estar insolubilizado o puede no adsorberse sobre la superficie del pigmento metálico.

Como disolvente anterior, se usan preferentemente los disolventes que tienen un valor de PS dentro de un intervalo de 9,1 a 13, más preferentemente de 9,2 a 10,0. Se prefiere un disolvente que tenga un valor de PS dentro del intervalo anterior debido a que es particularmente excelente en cuanto a solubilidad al componente de éster de

fosfato (A) usado en la presente invención. Por cierto, el valor de PS en la presente invención representa un parámetro de solubilidad.

Como disolvente anterior, se usa preferentemente el disolvente que disuelve 50 g o más del componente de éster de fosfato (A) en 100 g del disolvente a 25 °C, y también se usa preferentemente el disolvente capaz de disolver el componente de éster de fosfato (A) en el disolvente en cualquier proporción dada. En este caso, se puede preparar una solución que contiene el componente de éster de fosfato (A) a una concentración deseada, y de ese modo se puede adsorber una cantidad suficiente del éster de fosfato sobre la superficie del pigmento metálico.

Los ejemplos del disolvente preferido incluyen metanol, etanol, 1-propanol, alcohol isopropílico, n-butanol, s-butanol, t-butanol, glicerina, alcohol alílico, etilenglicol, etilenglicol monoetiléter, etilenglicol monometiléter, etilenglicol monometoximetil éter, dietilenglicol, acetona, metil etil cetona, dietil cetona, ciclohexanona, alcohol de diacetona, metil isobutil cetona, metil-n-butil cetona, metil-n-propil cetona, dimetil sulfóxido y similares.

<Primer disolvente>

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

<Segundo disolvente>

Como segundo disolvente preferido, se usa preferentemente un disolvente capaz de proporcionar un líquido de dispersión, en el que el componente de éster de fosfato (A) se dispersa finamente mezclando una disolución que contiene el componente de éster de fosfato (A) y el primer disolvente con el disolvente. Se prefiere que el segundo disolvente no disuelva en efecto el componente de éster de fosfato (A), y más específicamente, la solubilidad del componente de éster de fosfato (A) en 100 g del segundo disolvente sea de 10 g o menos a 25 °C.

Un valor de PS preferido del segundo disolvente está dentro de un intervalo de 7,2 a 9,0, y más preferentemente de 7,3 a 8,8, aunque puede diferir según la combinación con un valor de PS del primer disolvente que disuelve el componente de éster de fosfato (A) o la proporción de uso. Cuando el valor de PS está dentro de un intervalo de 7,2 a 9,0, la compatibilidad con el primer disolvente que disuelve el componente de éster de fosfato (A) es buena, y por lo tanto el tamaño de dispersión del componente de éster de fosfato (A) en el líquido de dispersión se vuelve más fino para permitir que el éster de fosfato sea adsorbido uniformemente sobre la superficie del pigmento metálico.

Como combinación del primer disolvente y el segundo disolvente, se prefiere que la proporción del primer disolvente en la mezcla disolvente represente el 2 % en masa o más a 25 °C, debido a que la partícula de dispersión del componente de éster de fosfato (A) se vuelve más fina. Cuando la proporción es inferior al 2 % en masa, el tamaño de la partícula de la dispersión aumenta y tiende a producirse la aglutinación del pigmento. Es más preferido que la proporción sea del 10 % en masa o más. Por cierto, la proporción puede determinarse como inferior al 100 % en masa, y puede ser una composición con la que el componente de éster de fosfato (A) está finamente dispersa en el disolvente de la mezcla.

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

Dado que la cantidad del componente de éster de fosfato (A) a utilizar se determina de acuerdo con la proporción con respecto a la cantidad de pigmento metálico a usar, en este documento se indica la cantidad por unidad de masa del pigmento metálico. Se prefiere que la cantidad del componente de éster de fosfato (A) a usar sea de 0,2 a 3,0 veces, más preferentemente de 1,0 a 2,0 veces, la cantidad de adsorción saturada del éster de fosfato al pigmento de metal a usar. Cuando es de 0,2 veces o más, se obtiene un buen efecto de mejorar la resistencia al agua debido a la contribución del éster de fosfato, y cuando es de 3,0 veces o menos, el pigmento de metal adsorbente de éster de fosfato tiene menos probabilidades de dispersarse y por lo tanto es menos probable que ocurra la aparición de un color pobre por la aglutinación del pigmento. La cantidad de adsorción saturada, en general, se considera dentro de un intervalo de aproximadamente el 0,5 al 5 % en masa a la masa del pigmento metálico, aunque no puede determinarse rotundamente ya que cambia según el tipo de pigmento metálico, la superficie específica, el tipo de componente de éster de fosfato (A) a adsorber, la temperatura de adsorción, y similares.

La cantidad de adsorción saturada del éster de fosfato se puede medir simplemente por el siguiente método. Un disolvente de una pasta de pigmento metálico se sustituye por un disolvente (a) que disuelve favorablemente el éster de fosfato. Se disuelve un éster de fosfato en exceso en el disolvente (a) basado en la cantidad de adsorción saturada estimada, y el pigmento metálico sustituido con el disolvente (a) se dispersa en el mismo para formar una suspensión espesa. La suspensión se agita para adsorber el éster de fosfato sobre el pigmento metálico. La suspensión se filtra y el residuo (es decir, el pigmento metálico) se lava completamente con el disolvente (a). La suspensión espesa resultante se seca para hacer una muestra en polvo, y se mide el contenido de fósforo de la muestra, por ejemplo, mediante el siguiente método.

Aproximadamente 1 g de la muestra en polvo se pone en un recipiente de plástico y se pesa con precisión. Se añaden 15 ml de una solución acuosa de HCl 6 N y 2 ml de una solución acuosa de HNO₃ 13 N a la muestra en polvo para disolver completamente los componentes metálicos de la muestra en polvo. La solución resultante se filtra. El filtrado se vierte en un matraz aforado de 50 ml, y la pared interna del aparato y el residuo adherido se lavan con agua pura en el matraz. El volumen se ajusta a 50 ml, y la concentración de fósforo se mide a una longitud de onda de 178 nm usando ICP (ICPS-8000 fabricado por Shimadzu Corporation), y el valor de medición se convierte en la cantidad de fósforo. Por separado, el residuo y el papel de filtro se ponen en un vaso de precipitados, y al vaso de precipitados se le añaden aproximadamente 10 ml de ácido nítrico 6 N y aproximadamente 5 ml de ácido perclórico al 60 % en masa. El vaso de precipitados se calienta en un baño de arena a 200 °C hasta que la materia sólida se disuelve por completo y la solución se vuelve transparente. Dado que el ácido nítrico se evapora durante el calentamiento, se añade consecutivamente ácido nítrico. Cuando se calienta continuamente, el líquido se evapora para generar humo blanco. Cuando el humo blanco se extingue, el vaso de precipitados se enfría. A esto se añaden 10 ml de una solución acuosa de HCl 6 N y el vaso de precipitados se calienta para disolver completamente el contenido. El volumen del líquido se ajusta con un matraz aforado de 50 ml, la concentración de fósforo se mide usando ICP de la misma manera que anteriormente, y se calcula la cantidad de fósforo. Se suman las cantidades de fósforo obtenidas del filtrado y el residuo, y el contenido de fósforo se calcula a partir del valor ponderado de la muestra en polvo.

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

En el pigmento metálico revestido de resina de la presente invención, se prefiere que el contenido de fósforo esté dentro de un intervalo de 0,05 a 1,3 mg/m² por unidad de área superficial del pigmento metálico revestido de resina. Cuando el contenido de fósforo es de 0,05 mg/m² o más, se exhibe favorablemente la resistencia al agua cuando se usa como pintura, mientras que cuando es de 1,3 mg/m² o menos, se puede prevenir un aumento innecesario en el costo de producción, y también se evita la aglutinación del pigmento metálico adsorbente del éster de fosfato.

En la presente invención, que el éster de fosfato se adsorba uniformemente sobre la superficie del pigmento metálico o no, 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 tenga al menos un doble enlace polimerizable, y preferentemente una combinación de dos o más tipos seleccionados entre el monómero y/u oligómero que tenga al menos un doble enlace polimerizable, desde los puntos de vista de la prevención de la aglutinación que acompaña a la polimerización, mejora en la uniformidad de una película de resina (es decir, densificación) y mejora de la resistencia a los álcalis que le acompañan. Específicamente, se recomienda el monómero y el oligómero descritos en la patente japonesa abierta al público n.º 64-40566. En la presente invención, se considera que se muestra una resistencia química excelente cuando se forma una película usando una pintura que contiene el pigmento metálico revestido de resina, porque se forma una película de resina compuesta del componente de polimerización (B) sobre la superficie del metal pigmento.

Ejemplos del componente de polimerización (B) preferentemente son de al menos un tipo de, más preferentemente 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 metoxipolietilenglicol, 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-acrililoxietilftálico, ácido 2-acrililoxietil-2-hidroxietilfrálico, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,9-nonandiol, diacrilato de dimetilol-triciclohexano, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato 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-etilhexilo-diglicol, acrilato de 2-hidroxibutilo, ácido 2-acrililoxietilhidroxiftálico, diacrilato de ácido hidroxipivalico neopentilglicol, diacrilato de polietilenglicol, 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-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxibutilo, ácido 2-metacrililoxietilsuccínico, ácido 2-hidroxietil 2-

metacriloiloxietil hexahidroftálico, ftalato de 2-metacriloiloxietil-2-hidroxi-propilo, 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-acriloiloxipropilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de isoestearilo, metacrilato de metoxitrietilenglicol, metacrilato de n-butoxietilo, metacrilato de 3-cloro-2-hidroxi-propilo, 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, ciclohexeno, monóxido de vinilo y monóxido de divinilbenceno. Sin embargo, el componente no está limitado a estos. Entre estos, es ventajoso el uso de un monómero y/o un oligómero que tiene dos o más dobles enlaces polimerizables como componente de polimerización (B) en términos de mejora adicional en la resistencia química debido a la formación de una capa de recubrimiento de resina que contiene una resina que forma una reticulación tridimensional.

<Etapa de preparación de la suspensión>

En la etapa de preparación de la suspensión, se prepara una suspensión para su polimerización, en la que el pigmento metálico adsorbente de éster de fosfato se dispersa en un disolvente para polimerización que se describirá más adelante, y también el componente de polimerización (B) se dispersa en el disolvente para polimerización. Un método para la preparación de la suspensión incluye, por ejemplo, un método en el que se prepara una suspensión de pigmento dispersando un pigmento metálico adsorbente de 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, después de la etapa de adsorción de adsorber uniformemente el componente de éster de fosfato (A) sobre el pigmento metálico, se le añade el componente de polimerización (B), se polimeriza un monómero y/o un oligómero del componente de polimerización (B) utilizando un iniciador radicalario o similar, y se forma una capa de recubrimiento de resina sobre la superficie del pigmento metálico. En este momento, se puede formar una capa adsorbente que incluye el éster de fosfato sobre la superficie del pigmento metálico polimerizando preliminarmente el componente de éster de fosfato (A) adsorbido sobre el pigmento metálico usando un iniciador radicalario o similar, y a continuación el componente de polimerización (B) se añade al sistema y se polimeriza con un iniciador radicalario o similar, para formar la capa de recubrimiento de resina que incluye el componente de polimerización (B). Además, la capa de recubrimiento de resina se puede formar añadiendo el componente de polimerización (B) al pigmento metálico al que se adsorbe el éster de fosfato, y a continuación polimerizando el componente de éster de fosfato (A) y el componente de polimerización (B) simultáneamente con un iniciador radicalario o similar. Cuando el componente de éster de fosfato (A) y el componente de polimerización (B) se polimerizan simultáneamente, un doble enlace polimerizable por radicales del componente de éster de fosfato (A) y un doble enlace polimerizable del componente de polimerización (B) forman un enlace covalente entre el componente de 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 más uniforme y más fuerte y una capa de recubrimiento de resina sobre la superficie del pigmento metálico. En consecuencia, la resistencia al agua de la pintura y la resistencia química de la película mejoran. De paso, el método descrito en la patente japonesa abierta al público n.º 64-40566 se puede aplicar a la etapa de recubrimiento de la presente invención, pero la presente invención no está limitada a la misma.

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

Los ejemplos del disolvente preferible para la polimerización incluyen hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, octano, ciclohexano y alcohol 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 como acetona, acetilacetona, metil etil cetona, dietil cetona, ciclohexanona, metil isobutil cetona, metil-n-butilcetona y metil-n-propilcetona, ésteres tales como acetato de etilo y acetato de propilo, y éteres tales como tetrahidrofurano, éter dietílico y éter etílico de propilo.

Se prefiere el uso de un iniciador de polimerización en la etapa de recubrimiento, y particularmente, se puede usar un iniciador de radicales conocido habitualmente como generador de radicales. Los ejemplos específicos del iniciador de polimerización incluyen peróxidos tales como peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de isobutilo y peróxido de metiletilcetona, y compuestos azoicos tales como AIBN (azobisisobutironitrilo).

En el presente documento, se prefiere que la cantidad del iniciador de polimerización a mezclar sea de 0,1 partes en masa o más en base a 100 partes en masa del componente de polimerización (B) a introducir, y más preferentemente de 0,5 partes en masa o más. Además, se prefiere que la cantidad a mezclar sea de 10 partes en

masa o menos, y más preferentemente de 8 partes en masa o menos. Se prefiere que la cantidad del iniciador de polimerización a mezclar sea de 0,1 partes en masa o más, porque la reacción de polimerización transcurre con seguridad y se forma fácilmente una cantidad esperada de una película de resina. Se prefiere que la cantidad a mezclar sea de 10 partes en masa o menos, porque se evita el procesamiento rápido de la polimerización, el polímero se adsorbe sin duda para formar una partícula de pigmento metálico, y se previenen mucho el rápido aumento 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 dependiendo de una clase de iniciador de polimerización a usar. La semivida del iniciador de la polimerización está determinada principalmente por la temperatura. Se prefiere que la temperatura se ajuste de modo que la semivida del iniciador de la polimerización sea de 5 minutos o más, y más preferentemente de 15 minutos o más.

Además, se prefiere que la temperatura se ajuste para hacer que la semivida del iniciador de la polimerización sea de 20 horas o menos, y más preferentemente de 10 horas o menos. Cuando se utiliza AIBN como iniciador de polimerización, por ejemplo, la semivida es de 22, 5, 1,2 y 0,3 horas a 60, 70, 80 y 90 °C, respectivamente, y por lo tanto, se prefiere un intervalo de temperatura de entre 70 y 90 °C. Cuando la reacción de polimerización se lleva a cabo a una temperatura en la que la semivida del iniciador de la polimerización llega a ser de 20 horas o menos, se prefiere la temperatura porque es menos probable que ocurra la reacción de polimerización y cuando se lleva a cabo a una temperatura con la cual la semivida del iniciador de la polimerización llega a 5 minutos o más, se prefiere la temperatura porque se evita el rápido avance de la reacción de polimerización, el polímero a generar se adsorbe a una partícula de pigmento metálico y se previene el rápido aumento 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, es ventajoso llevar a cabo la reacción de polimerización bajo una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno, helio o argón para aumentar el rendimiento de polimerización.

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

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

La capa de éster de fosfato se puede formar, por ejemplo, mediante 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, la película proporciona una mejor resistencia química. Por cierto, si la capa de recubrimiento de resina contiene o no una resina con reticulación tridimensional puede confirmarse, por ejemplo, mediante un ensayo de extracción de disolución usando diversas especies de disolventes.

<Pintura>

El pigmento metálico revestido de resina de la presente invención puede usarse mezclándolo con una pintura a base de agua conocida o común. Un ejemplo de la pintura a base de agua preferida incluye la pintura a base de agua que contiene el pigmento metálico revestido con resina descrito anteriormente y un aglutinante. Estas pinturas no son necesariamente un tipo de una parte, sino que pueden ser las usadas mezclando dos o más partes y pueden ir acompañadas de una reacción. La pintura a base de agua que contiene el pigmento metálico revestido de resina de la presente invención puede contener otros pigmentos y colorantes para servir para la fase de color deseada. Sin embargo, se desea que los otros pigmentos se usen dentro de un intervalo en que no se dañe la textura metálica del pigmento de la presente invención. El aglutinante no está particularmente limitado siempre que sea el que se usa habitualmente, pero se prefiere un aglutinante en emulsión. Como aglutinante en emulsión, pueden usarse diversos polímeros, oligómeros, prepolímeros o similares naturales o sintéticos. Estas pinturas pueden contener diversos aditivos según las necesidades. Los ejemplos de aditivos incluyen un tensioactivo, un estabilizador, un inhibidor de la corrosión, un plastificante, un agente humectante de pigmentos, un agente dispersante de pigmentos, un agente de ajuste de fluidez, un agente nivelador, un fungicida, un absorbente de ultravioleta y similares.

[Ejemplos]

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

<Evaluación sobre la cantidad de recubrimiento de resina>

- 5 En aproximadamente 100 g de hexano normal, se dispersaron aproximadamente 20 g de una pasta de pigmento metálico revestida de resina y se filtró el líquido de dispersión. El residuo se lavó completamente con hexano normal sobre el filtro, se extendió sobre una bandeja y se secó durante la noche a 80 °C para dar una muestra en polvo. Se puso aproximadamente 1 g de la muestra en polvo en un recipiente de plástico de 500 ml y se pesó con precisión (el peso se definió como a). Se añadieron aproximadamente 100 ml de una mezcla de ácido (ácido clorhídrico concentrado: ácido nítrico concentrado: agua = 1:1:2 (en volumen)) al recipiente de plástico anterior, y la mezcla se agitó con una varilla de vidrio para disolver el componente metálico en la muestra en polvo. A continuación, el contenido del recipiente de plástico se filtró usando un filtro de fibra de vidrio cuyo peso se había pesado con precisión de antemano (el peso se definió como b). El residuo se lavó completamente con agua pura en el papel de filtro de fibra de vidrio y a continuación se filtró. El filtro de fibra de vidrio y el residuo se transfirieron a otro recipiente de plástico cuyo peso se había pesado previamente con precisión (el peso se definió como c) y todo el residuo adherido a la pared lateral del filtro de fibra de vidrio se lavó con agua pura en el recipiente de plástico. El contenido del recipiente de plástico se secó durante la noche en un horno a 105 °C, y a continuación se pesó con precisión (el peso se definió como d). La cantidad de resina a recubrir (g) basada en 100 g del componente metálico se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$20 \quad \text{(Cantidad de resina a recubrir basada en 100 g de componente de metal)(gramo)} = (d - b - c)/(a - (d - b - c)) \times 100.$$

<Área superficial específica>

- 25 Se midió la superficie específica del pigmento metálico revestido de resina o un pigmento metálico sin recubrimiento de resina usando un analizador de superficie específica automático, Macsorb HM modelo-1208, fabricado por MOUNTECH Co., Ltd. La muestra en polvo preparada anteriormente se cargó en un recipiente de medición exclusivo hasta aproximadamente el 80 % y se pesó con precisión. El peso se introdujo en el instrumento de medición. El pigmento metálico revestido con resina se desaireó a 250 °C durante 30 minutos, o el pigmento metálico sin recubrimiento de resina se desaireó a 350 °C durante 30 minutos, y la medición se llevó a cabo con una mezcla de gas que consistía en el 30 % en volumen de nitrógeno y el 70 % en volumen de helio.

<Contenido de fósforo>

- 30 Se puso aproximadamente 1 g de la muestra en polvo preparada anteriormente en un recipiente de plástico y se pesó con precisión. A la muestra en polvo, se le añadieron 15 ml de una solución acuosa de HCl 6 N y 2 ml de una solución acuosa de HNO₃ 13 N para disolver completamente el componente metálico en la muestra en polvo. La solución resultante se filtró. El filtrado se vertió en un matraz aforado de 50 ml, y la pared interna del aparato y el residuo adherido se lavaron con agua pura. El volumen se ajustó 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). El valor de medición se convirtió en la cantidad de fósforo. Por separado, el residuo y el papel de filtro se pusieron en un vaso de precipitados, y se añadieron aproximadamente 10 ml de ácido nítrico 6 N y aproximadamente 5 ml de ácido perclórico al 60 % en masa al vaso de precipitados. El vaso de precipitados se calentó en un baño de arena a 200 °C hasta que la materia sólida se disolvió por completo y la solución se volvió en transparente. Dado que el ácido nítrico se evaporó gradualmente durante el calentamiento, se añadió ácido nítrico consecutivamente. Cuando se calienta continuamente, el líquido se evapora para generar humo blanco. Cuando el humo blanco se extinguió, el vaso se enfrió. En el vaso de precipitados, se añadieron 10 ml de una solución acuosa de HCl 6 N, y el vaso de precipitados se calentó para disolver completamente el contenido. El volumen del líquido se ajustó con un matraz aforado de 50 ml, se midió la concentración de fósforo usando ICP de la misma manera que anteriormente, y se calculó la cantidad de fósforo. Las cantidades de fósforo obtenidas del filtrado y el residuo se sumaron, y se calculó el contenido de fósforo a partir del peso de la muestra en polvo.

<Resistencia alcalina>

- 50 El pigmento metálico revestido de resina se dispersó en una solución alcalina, que era una mezcla disolvente, de éter monometílico de polipropilenglicol: solución acuosa de KOH 0,1 N = 1:1 (en volumen) con agitación a temperatura constante, y se midió diacrónicamente la cantidad de hidrógeno gaseoso generado por degradación por un álcali. Como resultado de la medición, el valor Log (tiempo transcurrido) se representó en el eje horizontal, y la cantidad de gas generado se representó en el eje vertical. La parte lineal en el intervalo donde se estabilizó la velocidad de descarga del gas se extrapolaron como la cantidad cero del gas generado, y el tiempo de inicio de la descarga de gas se definió como Log T. Dado que el tiempo de inicio de la descarga del gas depende del tamaño de partícula del pigmento de metal, se midió el tiempo de inicio de la descarga de gas del pigmento metálico del material (definida como Log T') para su corrección, y se evaluó la resistencia a los álcalis usando la siguiente ecuación:

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

A medida que $\Delta \text{Log } T$ aumenta, la resistencia a los álcalis es excelente. El método específico se describirá a continuación.

La cantidad de muestra añadida a la solución alcalina anterior fue de 0,09 g como componente metálico. Dado que la cantidad de gas de hidrógeno que se generó diacrónicamente se midió en esta medición, fue necesario que la adición de la muestra se llevara a cabo instantáneamente y el sistema se cerró instantáneamente, inmediatamente después de la adición para recoger el gas que se generaría. Por lo tanto, la muestra se dispersó en éter monometílico de propilenglicol para hacer una suspensión, y se suponía que se debía añadir 1 ml de la suspensión con una micropipeta. La concentración de la suspensión espesa se ajustó para contener la muestra en una cantidad de 0,09 g como componente metálico en 1 ml de la suspensión espesa añadida. La suspensión de muestra se preparó de la siguiente manera. Se puso aproximadamente 1 g de una muestra en polvo preparada de la misma manera que anteriormente en un recipiente de plástico y se pesó con precisión. La cantidad de resina recubierta basada en 100 g del componente metálico de la muestra se midió preliminarmente. En este caso, cuando el componente metálico de la muestra era aluminio y la cantidad de resina recubierta basada en 100 g de aluminio se definió como (A) g, se añadió monometiléter de propilenglicol a la muestra en una cantidad que se convirtió en la velocidad de dilución $(1050/(100 + A))$ veces el peso, y la mezcla se agitó para dispersarse uniformemente. El aluminio contenido en 1 ml de la suspensión fue de 0,09 g.

(Método para medir la cantidad de gas generado)

La Figura 1 es una vista esquemática que muestra un aparato usado para medir una cantidad de hidrógeno gaseoso generado. Una botella de tornillo de vidrio de 100 ml sellada con un tapón de rosca 12 se usa como un tanque del reactor 11. Una llave de dos vías 13 de teflón (marca registrada) está montada en el tapón de rosca 12, al que se puede insertar un extremo de una micropipeta. Un sistema completo se mantiene a una temperatura constante (40 °C) mediante un baño seco 14 con un agitador, y una solución de reacción se agita constantemente con una punta de agitador. Inmediatamente después de cargar una muestra, la llave de dos vías 13 se cierra para hacer que el sistema quede cerrado. El gas de hidrógeno generado desde el tanque del reactor alcanza un tanque de agua 17 por medio de un tubo de teflón (marca registrada) 15 y comprime el agua en el tanque de agua. El agua comprimida se vierte en un cilindro de medición 19 por medio de un tubo de teflón (marca registrada) 18, de modo que la cantidad de hidrógeno gaseoso generado se mide midiendo el volumen de agua en el cilindro de medición.

(Medida de la cantidad de gas generado)

Usando el aparato mostrado en la Figura 1, se midió la cantidad de gas generado. En el tanque del reactor 11, se pusieron 50 ml de una solución acuosa de KOH 0,1 N y 50 ml de éter monometílico de propilenglicol con una pipeta de transferencia graduada, se puso una punta agitadora, y el tanque del reactor se puso en un baño seco 14 con un agitador. Se insertó un par termoelectrónico a partir de la llave de dos vías 13, y después de confirmar que la temperatura interna alcanzó $40 \pm 0,5$ °C, se cargó 1 ml de la suspensión espesa preparada mediante el método descrito anteriormente en el tanque del reactor 11 con una micropipeta. Como pigmento metálico, se usó 7610N fabricado por TOYO ALUMINIUM K.K. Inmediatamente después de completar la carga, se cerró la llave de dos vías 13 y se inició un cronómetro para registrar el tiempo transcurrido y la cantidad de gas generado.

La Figura 2 es una gráfica que muestra una relación entre Log (tiempo transcurrido) (segundos) y la cantidad de gas generado medido por el aparato mostrado en la Figura 1. El tiempo transcurrido se muestra por el logaritmo con base 60. Por ejemplo, Log (tiempo transcurrido) = 1 indica 1 minuto, y Log (tiempo transcurrido) = 2 indica 1 hora. En la región donde la velocidad de descarga del gas es estable, los puntos trazados en la coordenada con Log (tiempo transcurrido) en el eje horizontal y la cantidad de gas generado en el eje vertical casi se alinean en una línea, de modo que el punto donde la parte lineal se extrapola a la cantidad cero del gas generado (es decir, el punto de intersección con el eje X) se define como el tiempo de inicio de la descarga de gas, Log T. La Figura 2 muestra un ejemplo usando la misma muestra, pero cambiando la cantidad de la muestra que se va a añadir cambiando 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, el punto donde la parte lineal se extrapola a la cantidad cero del gas generado no depende de la cantidad de muestra que se va a añadir. Por consiguiente, se sabe que la cantidad de muestra que se va a añadir no ejerce ningún efecto sobre los datos, siempre que el componente de aluminio no esté lejos de 0,09 g. Se encontró que el error de Log T en esta medición fue de aproximadamente $\pm 0,02$ como resultado de la confirmación de reproductividad repetida.

El valor de Log T depende del tamaño de partícula del pigmento metálico. Cuando el tamaño de partícula del pigmento metálico es menor, la superficie específica en general tiende a ser mayor, el área de contacto con un álcali aumenta y el tiempo de inicio de la descarga de gas se hace más corto. Con el fin de confirmar el efecto de mejora de la resistencia a los álcalis como resultado del recubrimiento de resina, se debe corregir el efecto del tamaño de partícula del pigmento metálico. Por lo tanto, en cada ejemplo y ejemplo comparativo, se midió el tiempo de inicio de la descarga de gas para el pigmento de aluminio material (se definió como Log T'), y se evaluó la resistencia a los álcalis a partir de la siguiente ecuación:

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

Es decir, a medida que aumenta $\Delta \text{Log } T$, aumenta la excelencia en la resistencia a los álcalis. El caso en el que $\Delta \text{Log } T$ es 0,1 o más fue calificado como "Bueno", mientras que el caso de menos de 0,1 fue calificado como "Malo".

<Resistencia al agua>

- 5 Usando una muestra de pasta de cada ejemplo y cada ejemplo comparativo, se preparó una pintura a base de agua. Un recipiente de vidrio se cargó con 200 g de pintura a base de agua. El recipiente se dejó reposar en un tanque de circulación de agua a temperatura constante a 40 °C y se midió la cantidad de gas de hidrógeno generado. La resistencia al agua se evaluó por la cantidad de gas generado 2 días después de la inmersión en el tanque de agua a temperatura constante. El caso en el que la cantidad de gas generado 2 días después de la inmersión en el tanque de agua a temperatura constante era inferior a 5 ml se calificó como "Bueno", mientras que el caso de 5 ml o más se calificó como "Malo".

(Preparación de pintura base agua)

- 15 Se puso una pasta de pigmento (X) g que es equivalente a 7,5 g del pigmento metálico revestido de resina en un recipiente de plástico, se añadió butil cellosolve (15 -(X)) g, y la mezcla se agitó a fondo con una varilla de vidrio para que fuera uniforme. A continuación, se añadieron a la mezcla 8,0 g de N-metilpirrolidona, seguido de 28,0 g de agua pura, en este orden, y la mezcla se agitó para que fuera uniforme de la misma manera, cada vez que se añadía un compuesto. A la suspensión, se le añadieron 140 g de una emulsión acrílica acuosa (E-208 fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.), y se agitó durante 10 minutos mediante un dispersor de tipo mezclador para que fuera uniforme para dar una pintura a base de agua. El pH de la pintura a base de agua era de 7,56.

- 20 <Método para fabricar una lámina recubierta>

La pintura a base de agua preparada se revistió por pulverización sobre una lámina de plástico. La hoja recubierta pulverizada resultante se secó a temperatura ambiente durante aproximadamente 5 minutos, y se coció a 60 °C durante 20 minutos para dar una lámina revestida. La lámina revestida se revistió para tener un espesor de película recubierta de 10 a 20 μm .

- 25 Cada ejemplo y ejemplo comparativo se describirán a continuación. Las pastas de pigmentos metálicos eran todos productos manufacturados obtenidos por lavado con alcoholes minerales. Es decir, la pasta de pigmento metálico se lavó dos veces con alcoholes minerales del mismo tipo que los contenidos en la pasta, sobre un filtro bajo filtración por succión. A continuación, la pasta amasada se mezcló con un mezclador de amasado para que fuera uniforme, se midió la cantidad del componente no volátil, se añadió alcohol mineral para ajustar la cantidad del componente no volátil a la cantidad de la pasta original, se volvió a amasar la pasta, y el componente no volátil se ajustó y se confirmó.

<Ejemplo 1>

- 35 En 640 g de metiletilcetona (en lo sucesivo MEK), 420 g de una pasta de aluminio que contiene un pigmento de aluminio como pigmento metálico (7640NS fabricado por TOYO ALUMINIUM K.K., componente no volátil del 65,1 % en masa, tamaño de partícula medio de 16 μm , superficie específica de 5,5 m^2/g) se dispersó y el líquido de dispersión se filtró. A la pasta de filtro resultante, se le añadieron 400 g de MEK para reemplazar todo el disolvente contenido en la pasta con MEK. Un mezclador de amasado se cargó con 440,7 g de la pasta obtenida, y la pasta se amasó durante 10 minutos para que fuera uniforme. Se tomaron 10 g de la pasta y se midió la cantidad del componente no volátil. La cantidad del componente no volátil fue del 60,0 % en masa. Esto revela que se cargaron 258,4 g del pigmento de aluminio en el mezclador de amasado.

- 40 En 46,5 g de MEK, se disolvieron 5,17 g de fosfato de ácido 2-metacrililoxietílico (nombre comercial: LIGHT ESTER P-1M fabricado por Kyoeisha Chemical Co., Ltd.). La solución resultante se añadió lentamente a la pasta anterior mientras se amasaba la pasta, y después de añadir la solución, la mezcla se siguió amasando durante 5 minutos para 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 metálico adsorbente de éster de fosfato sobre el que se adsorbió fosfato de ácido 2-metacrililoxietílico era del 53,6 % en masa. Es decir, la cantidad de éster de fosfato que se añadió fue del 2,0 % en masa en función del pigmento de aluminio y cuando se convirtió en área superficial unitaria del pigmento de aluminio, suponía 3,7 mg/m^2 .

- 50 En un matraz separable de 1 l, se pusieron 139,9 g de la pasta de pigmento metálico adsorbente del éster de fosfato anterior y 370,0 g de alcohol mineral y la mezcla se agitó introduciendo nitrógeno gaseoso, y la temperatura del sistema se elevó a 80 °C. Posteriormente, se añadieron a la misma 7,5 g de trimetacrilato de trimetilolpropano (LIGHT ESTER TMP fabricado por Kyoeisha Chemical Co., Ltd.) para completar la etapa de preparación de la suspensión. Se añadió una solución de 0,75 g de azobisisobutironitrilo (reactivo) disuelto en 8,5 g de MEK, y la solución resultante se polimerizó a 80 °C durante 5 horas para llevar a cabo el recubrimiento de resina (etapa de recubrimiento). Después de la finalización de la polimerización, la suspensión se enfrió a temperatura ambiente, se filtró, se lavó completamente con alcohol mineral y se amasó para que fuera uniforme, y se obtuvo una pasta que

contenía un pigmento de aluminio revestido de resina como pigmento metálico revestido de resina. El componente no volátil de la pasta era del 48,3 % en masa, y la cantidad de resina revestida era 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 revestido de resina obtenido pulverizando la pasta contenía el 0,29 % en masa de fósforo. De acuerdo con la medición de la superficie específica, se encontró que la superficie específica del pigmento de aluminio revestido de resina era de 8,2 m²/g, y que el pigmento contenía 0,36 mg/m² de fósforo cuando el valor medido se convirtió en área superficial unitaria.

<Ejemplo 2>

En 640 g de MEK, 420 g de una pasta de aluminio que contiene un pigmento de aluminio como pigmento metálico (1440YL fabricado por TOYO ALUMINIUM K.K., componente no volátil del 71,0 % en masa, tamaño de partícula promedio de 31 µm, superficie específica de 1,7 m²/g) se dispersó y el líquido de dispersión se filtró. A la pasta de filtro resultante se le añadieron 400 g de MEK para reemplazar todo el disolvente contenido en la pasta con MEK. Un mezclador de amasado se cargó con 455,8 g de la pasta obtenida, y la pasta se amasó durante 10 minutos para que fuera uniforme. La cantidad del componente no volátil se midió como el 64,6 % en masa. Esto revela que se cargaron 288,0 g del pigmento de aluminio en el mezclador de amasado.

En 16,0 g de MEK, se disolvieron 1,78 g de fosfato de ácido 2-metacrililoietílico del mismo tipo que en el Ejemplo 1. La solución resultante se añadió lentamente a la pasta anterior mientras se amasaba la pasta, y después de añadir la solución, la mezcla se siguió amasando durante 5 minutos para 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 metálico adsorbente del éster de fosfato sobre el que se adsorbió el fosfato de ácido 2-metacrililoietílico era del 61,5 % en masa. La cantidad del éster de fosfato que se añadió fue del 0,6 % en masa basado en el aluminio y cuando se convirtió en área superficial unitaria, ascendió a 3,6 mg/m².

En un matraz separable de 1 l, se pusieron 121,9 g de la pasta de pigmento metálico adsorbente del éster de fosfato anterior y 370,1 g de alcohol mineral y la mezcla se agitó introduciendo nitrógeno gaseoso, y la temperatura del sistema se elevó a 80 °C. Posteriormente, se añadieron 2,3 g de trimetacrilato de trimetilolpropano para completar la etapa de preparación de la suspensión. Se añadió una solución de 0,75 g de azobisisobutironitrilo (reactivo) disuelto en 19,1 g de MEK, y la solución resultante se polimerizó a 80 °C durante 5 horas para llevar a cabo el recubrimiento de resina (etapa de recubrimiento). Después de completar la polimerización, la suspensión se enfrió a temperatura ambiente, se filtró, se lavó completamente con alcohol mineral y se amasó para que fuera uniforme, y se obtuvo una pasta que contenía un pigmento de aluminio revestido de resina como el pigmento metálico revestido de resina. El componente no volátil de la pasta era el 77,3 % en masa, y la cantidad de resina revestida era de 3,8 g basada en 100 g de un componente de aluminio. Como resultado del análisis cuantitativo de fósforo, el pigmento de aluminio revestido de resina obtenido pulverizando la pasta contenía el 0,10 % en masa de fósforo. De acuerdo con la medición de la superficie específica, se encontró que la superficie específica del pigmento de aluminio revestido de resina era de 2,0 m²/g, y que el pigmento contenía 0,49 mg/m² de fósforo cuando el valor medido se convirtió en área superficial unitaria.

<Ejemplo 3>

En 640 g de MEK, 420 g de una pasta de aluminio que contiene un pigmento de aluminio como pigmento metálico (5680NS fabricado por TOYO ALUMINIUM K.K., componente no volátil del 70,8 % en masa, tamaño de partícula promedio de 8,7 µm, superficie específica de 10,4 m²/g) se dispersó y el líquido de dispersión se filtró. A la pasta de filtro resultante se le añadieron 400 g de MEK para reemplazar todo el disolvente contenido en la pasta con MEK. Un mezclador de amasado se cargó con 449,5 g de la pasta obtenida, y la pasta se amasó durante 10 minutos para que fuera uniforme. La cantidad del componente no volátil se midió como el 64,1 % en masa. Esto revela que se cargaron 281,7 g del pigmento de aluminio en el mezclador de amasado.

En 60,3 g de MEK, se disolvieron 10,7 g de fosfato de ácido 2-metacrililoietílico del mismo tipo que en el Ejemplo 1. La solución resultante se añadió lentamente a la pasta anterior mientras se amasaba la pasta, y después de añadir la solución, la mezcla se siguió amasando durante 5 minutos para 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 metálico que adsorbe el éster de fosfato sobre el que se adsorbió el fosfato de ácido 2-metacrililoietílico era del 57,0 % en masa. La cantidad de éster de fosfato que se añadió fue del 3,8 % en masa basado en el aluminio y cuando se convirtió en área superficial unitaria, ascendió a 3,6 mg/m².

En un matraz separable de 1 l, se pusieron 131,5 g de la pasta de pigmento metálico adsorbente del éster de fosfato anterior y 370,0 g de alcohol mineral y la mezcla se agitó introduciendo nitrógeno gaseoso, y la temperatura del sistema se elevó a 80 °C. Posteriormente, se añadieron 14,2 g de trimetacrilato de trimetilolpropano para completar la etapa de preparación de la suspensión. Se añadió una solución de 0,75 g de azobisisobutironitrilo (reactivo) disuelto en 13,8 g de MEK, y la solución resultante se polimerizó a 80 °C durante 5 horas para llevar a cabo el recubrimiento de resina (etapa de recubrimiento). Después de completar la polimerización, la suspensión se enfrió a temperatura ambiente, se filtró, se lavó completamente con alcohol mineral y se amasó para que fuera uniforme, y se obtuvo una pasta que contenía un pigmento de aluminio revestido de resina como el pigmento metálico revestido

de resina. El componente no volátil de la pasta era el 45,7 % en masa, y la cantidad de la resina recubierta era 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 revestido de resina obtenido pulverizando la pasta contenía el 0,48 % en masa de fósforo. De acuerdo con la medición de la superficie específica, se encontró que la superficie específica del pigmento de aluminio revestido de resina era de 15,0 m²/g, y que el pigmento contenía 0,32 mg/m² de fósforo cuando el valor medido se convirtió en área superficial unitaria.

<Ejemplo 4>

En 640 g de MEK, se dispersaron 420 g de una pasta de aluminio del mismo tipo que en el Ejemplo 1 y se filtró el líquido de dispersión. A la pasta de filtro resultante se le añadieron 400 g de MEK para reemplazar todo el disolvente contenido en la pasta con MEK. Un mezclador de amasado se cargó con 454,0 g de la pasta obtenida, y la pasta se amasó durante 10 minutos para que fuera uniforme. La cantidad del componente no volátil se midió como el 59,5 % en masa. Esto revela que se cargaron 264,2 g del pigmento de aluminio en el mezclador de amasado.

En 11,9 g de MEK, se disolvieron 1,3 g de fosfato de ácido 2-metacrililoixietílico del mismo tipo que en el Ejemplo 1. La solución resultante se añadió lentamente a la pasta anterior mientras se amasaba la pasta, y después de añadir la solución, la mezcla se siguió amasando durante 5 minutos para 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 metálico adsorbente del éster de fosfato sobre el que se adsorbió el fosfato de ácido 2-metacrililoixietílico era del 56,7 % en masa. La cantidad del éster de fosfato que se añadió fue del 0,5 % en masa en función del aluminio y cuando se convirtió en área superficial unitaria, ascendió a 0,9 mg/m².

En un matraz separable de 1 l, se pusieron 132,2 g de la pasta de pigmento metálico adsorbente del éster de fosfato anterior y 370,2 g de alcohol mineral y la mezcla se agitó introduciendo nitrógeno gaseoso, y la temperatura del sistema se elevó a 80 °C. Posteriormente, se añadieron 7,5 g de trimetacrilato de trimetilolpropano para completar la etapa de preparación de la suspensión. Se añadió una solución de 0,75 g de azobisisobutironitrilo (reactivo) disuelto en 8,7 g de MEK, y la solución resultante se polimerizó a 80 °C durante 5 horas para llevar a cabo el recubrimiento de resina (etapa de recubrimiento). Después de completar la polimerización, la suspensión se enfrió a temperatura ambiente, se filtró, se lavó completamente con alcohol mineral y se amasó para que fuera uniforme, y se obtuvo una pasta que contenía un pigmento de aluminio revestido de resina como el pigmento metálico revestido de resina. El componente no volátil de la pasta era el 55,7 % en masa, y la cantidad de resina revestida era 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 revestido de resina obtenido pulverizando la pasta contenía el 0,06 % en masa de fósforo. De acuerdo con la medición de la superficie específica, se encontró que la superficie específica del pigmento de aluminio revestido de resina era de 7,0 m²/g, y que el pigmento contenía 0,09 mg/m² de fósforo cuando el valor medido se convirtió en área superficial unitaria.

<Ejemplo 5>

En 640 g de ciclohexanona, se dispersaron 400 g de una pasta de aluminio del mismo tipo que en el Ejemplo 1 y se filtró el líquido de dispersión. A la pasta de filtro resultante se le añadieron 400 g de ciclohexanona para reemplazar todo el disolvente contenido en la pasta con ciclohexanona. Un mezclador de amasado se cargó con 410,0 g de la pasta obtenida, y la pasta se amasó durante 10 minutos para que fuera uniforme. La cantidad del componente no volátil se midió como el 54,2 % en masa. Esto revela que se cargaron 216,8 g del pigmento de aluminio en el mezclador de amasado.

En 10,9 g de ciclohexanona, se disolvieron 4,3 g de fosfato de ácido 2-metacrililoixietílico del mismo tipo que en el Ejemplo 1. La solución resultante se añadió lentamente a la pasta anterior mientras se amasaba la pasta, y después de añadir la solución, la mezcla se siguió amasando durante 5 minutos para completar la etapa de adsorción. La cantidad de éster de fosfato que se añadió fue de 2,0 g en base a aluminio y cuando se convirtió en área superficial unitaria, ascendió a 3,6 mg/m².

En un vaso de precipitados de acero inoxidable de 2 l, se pusieron 500 g de alcohol mineral y se agitaron intensamente con un agitador de hélice. La pasta preparada anteriormente se añadió al vaso de precipitados y la mezcla se dispersó. La suspensión espesa resultante se filtró, se añadieron 200 g más de alcohol mineral a la misma, y el disolvente contenido en la pasta se reemplazó con alcohol mineral una vez más. Se midió el componente no volátil y, como resultado, el componente no volátil contenido en la pasta del pigmento metálico adsorbente de éster de fosfato al que se adsorbió fosfato de ácido 2-metacrililoixietílico era del 60,5 % en masa.

En un matraz separable de 1 l, se pusieron 123,9 g de la pasta de pigmento metálico adsorbente del éster de fosfato anterior y 388,0 g de alcohol mineral y la mezcla se agitó introduciendo nitrógeno gaseoso, y la temperatura del sistema se elevó a 80 °C. A continuación, se añadieron 6,1 g de polibutadieno epoxidado (nombre comercial: ADK CIZER-BF-1000 fabricado por ADEKA CORPORATION) diluido al 50 % en masa con alcohol 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 recubrimiento de resina

(etapa de recubrimiento).

Después de completar la polimerización, la suspensión se enfrió a temperatura ambiente, se filtró, se lavó completamente con alcohol mineral y se amasó para que fuera uniforme, y se obtuvo una pasta que contenía un pigmento de aluminio revestido de resina como el pigmento metálico revestido de resina. El componente no volátil de la pasta era el 52,4 % en masa, y la cantidad de resina revestida era 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 revestido de resina obtenido pulverizando la pasta contenía un 0,17 % en masa de fósforo. De acuerdo con la medición de la superficie específica, se encontró que la superficie específica del pigmento de aluminio con recubrimiento de resina fue de 7,0 m²/g, y que el pigmento contenía 0,24 mg/m² de fósforo por área superficial unitaria.

<Ejemplo 6>

En un matraz separable de 1 l, se pusieron 115,2 g de pasta de aluminio del mismo tipo que en el Ejemplo 1 y 356,0 g de alcohol mineral y la mezcla se agitó introduciendo nitrógeno gaseoso, y el pigmento de aluminio se dispersó uniformemente. En 36,5 g de MEK, se disolvieron 1,5 g de fosfato de ácido 2-metacrililoiloxietílico del mismo tipo que en el Ejemplo 1, y la solución se añadió lentamente gota a gota a la suspensión espesa que se agitó durante 20 minutos utilizando un embudo de goteo. Se confirmó en este punto que el fosfato de ácido de 2-metacrililoiloxietílico se dispersó finamente en la suspensión. La suspensión se mantuvo en agitación durante 40 minutos adicionales para adsorber el éster de fosfato al pigmento de aluminio. La temperatura del sistema se elevó a 80 °C, a la cual se le 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 para llevar a cabo el recubrimiento de resina.

Después de completar la polimerización, la suspensión se enfrió a temperatura ambiente, se filtró, se lavó completamente con alcohol mineral y se amasó para que fuera uniforme, y se obtuvo una pasta que contenía un pigmento de aluminio revestido de resina como el pigmento metálico revestido de resina. El componente no volátil de la pasta era el 58,4 % en masa, y la cantidad de resina revestida era de 11,7 g basada en 100 g de un componente de aluminio. Como resultado del análisis cuantitativo de fósforo, el pigmento de aluminio revestido de resina obtenido pulverizando la pasta contenía el 0,27 % en masa de fósforo. De acuerdo con la medición de la superficie específica, se encontró que la superficie específica del pigmento de aluminio revestido de resina era de 7,6 m²/g, y que el pigmento contenía 0,35 mg/m² de fósforo cuando el valor medido se convirtió en área superficial unitaria.

<Ejemplo comparativo 1>

El presente ejemplo comparativo se llevó a cabo mediante el método de acuerdo con el Ejemplo 1 descrito en la Publicación de patente japonesa n.º 01-049746. En el presente ejemplo comparativo, no se llevó a cabo la adsorción del éster de fosfato sobre el pigmento metálico, y se llevó a cabo el recubrimiento de resina solo. En un matraz separable de 1 l, se pusieron 115,2 g de pasta de aluminio del mismo tipo que en el Ejemplo 1 y 440,0 g de alcohol mineral y la mezcla se agitó introduciendo nitrógeno gaseoso, y la temperatura del sistema se elevó a 80 °C. A continuación, se añadieron 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 añadió fue del 0,5 % en masa en función del aluminio, y cuando se convirtió en área superficial unitaria, 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.

Después de la finalización de la polimerización, la suspensión se enfrió a temperatura ambiente, se filtró, se lavó completamente con alcohol mineral y se amasó para que fuera uniforme, y se obtuvo una pasta que contenía un pigmento de aluminio revestido de resina. El componente no volátil de la pasta era el 52,6 % en masa, y la cantidad de la resina revestida era de 11,5 g en base a 100 g de un componente de aluminio.

<Ejemplo comparativo 2>

El presente ejemplo comparativo se llevó a cabo mediante el método de acuerdo con el Ejemplo 3 descrito en el Folleto de la publicación internacional WO02/031061. En el presente ejemplo comparativo, no se llevó a cabo el recubrimiento de resina con el pigmento metálico, y se llevó a cabo la adsorción del éster de fosfato solo. Se cargó un mezclador de amasado con 100 g de la pasta de aluminio del mismo tipo que en el Ejemplo 1, y se añadieron 20 g de 3-(2-etilhexiloxi) propilamina y la mezcla se amasó durante 5 minutos. A 100 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno que contenía un 30 % en masa de peróxido de hidrógeno, se le añadieron poco a poco 8 g de molibdeno metálico en polvo, la mezcla se hizo reaccionar, la solución resultante se disolvió en 175 g de alcohol isopropílico y la solución se añadió a la pasta anterior y la mezcla se amasó a 60 °C durante otra hora. Se disolvieron 10 g de fosfato de ácido oleico en 100 g de éter monometílico de dipropilenglicol para formar una solución, y la solución se añadió a la pasta y la mezcla se amasó a temperatura ambiente durante otros 30 minutos. El componente no volátil de la pasta se midió como el 63,2 % en masa.

<Ejemplo comparativo 3>

El presente ejemplo comparativo se llevó a cabo mediante el método de acuerdo con el Ejemplo 10 descrito en la Publicación de patente japonesa n.º 01-049746. En un matraz separable de 1 l, se pusieron 115,2 g de pasta de aluminio del mismo tipo que en el Ejemplo 1 y 399,8 g de alcohol mineral y la mezcla se agitó introduciendo nitrógeno gaseoso, y la temperatura del sistema se elevó a 80 °C. A continuación, se añadieron 0,39 g de fosfato de ácido 2-metacrililoixietílico del mismo tipo que en el Ejemplo 1, y la pasta se mantuvo en agitación a 80 °C durante 30 minutos. La cantidad del éster de fosfato que se añadió fue del 0,5 % en masa en función del aluminio y cuando se convirtió en área superficial unitaria, ascendió a 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.

Después de la finalización de la polimerización, la suspensión se enfrió a temperatura ambiente y se filtró, y a continuación se observó. Como se encontró que se mezclaba un agregado de partículas de aproximadamente 1 mm, la suspensión se tamizó en húmedo usando un tamiz con un tamaño de malla de 150 µm y el agregado de partículas se separó. El agregado de partículas se lavó después con hexano y se secó al aire durante la noche. Se obtuvieron 0,48 g del agregado de partículas. La suspensión que pasaba a través del tamiz se filtró, se lavó completamente con alcohol mineral y se amasó para que fuera uniforme para dar una pasta que contenía un pigmento de aluminio revestido de resina. El componente no volátil de la pasta era el 50,0 % en masa, y la cantidad de resina revestida era de 11,3 g en base a 100 g del componente de aluminio.

Antes del experimento del Ejemplo comparativo 3, como prueba preliminar, se pusieron 440 g de alcohol mineral y 0,36 g de fosfato de ácido 2-metacrililoixietílico en un matraz separable de 1 l, y la mezcla se agitó a 80 °C durante 30 minutos introduciendo nitrógeno gaseoso. En este sistema, el fosfato de ácido 2-metacrililoixietílico no se disolvió en absoluto en alcohol mineral y se separó en fases.

[Tabla 1]

		Ejemplos					
		1	2	3	4	5	6
Pigmento de aluminio		7640NS (Nota 1)	1440YL (Nota 2)	5680NS (Nota 3)	7640NS	7640NS	7640NS
Especie de monómero en la etapa de adsorción		MP ^(Nota 4)	MP	MP	MP	MP	MP
Cantidad de monómero adsorbido (% en masa/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 superficial específica después del recubrimiento de resina (m ² /g)		8,2	2,0	15,0	7,0	7,0	7,6
Contenido de fósforo (% en masa)		0,29	0,10	0,48	0,06	0,17	0,27
Contenido de fósforo (mg/m ²)		0,36	0,49	0,32	0,09	0,24	0,35
Resistencia alcalina	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 los álcalis		Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno
Evaluación sobre la resistencia al agua		Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno

[Tabla 2]

		Ejemplos comparativos		
		1	2	3
Pigmento de aluminio		7640NS	7640NS	7640NS
Especie de monómero en la etapa de adsorción		AA ^(Nota 5)	-	MP
Cantidad de monómero adsorbido (% en masa/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 superficial específica después del recubrimiento de resina (m ² /g)		-	-	7,2
Contenido de fósforo (% en masa)		0,00	-	<0,02
Contenido de fósforo (mg/m ²)		0,00	-	<0,03
Resistencia alcalina	LogT	0,58	0,57	0,68
	Δ LogT	-0,01	-0,01	0,16
Resistencia al agua	Cantidad de gas de pintura generado (ml)	0,0	> 20	0,1
Evaluación de resistencia a los álcalis		Malo	Malo	Malo
Evaluación sobre la resistencia al agua		Malo	Bueno	Malo
Nota 1: 7640NS es fabricado por TOYO ALUMINIUM K.K. (componente no volátil del 65,1 % en masa, tamaño de partícula promedio de 16 μm, superficie específica de 5,5 m²/g). Nota 2: 1440YL es fabricado por TOYO ALUMINIUM K.K. (componente no volátil del 71,0 % en masa, tamaño de partícula promedio de 31 μm, superficie específica de 1,7 m²/g). Nota 3: 5680NS es fabricado por TOYO ALUMINIUM K.K. (componente no volátil del 70,8 % en masa, tamaño de partícula promedio de 8,7 μm, superficie específica de 10,4 m²/g). Nota 4: MP es fosfato de ácido 2-metacrililoietílico (nombre comercial: LIGHT ESTER P-1M) fabricado por Kyoisha Chemical Co., Ltd. Nota 5: AA es ácido acrílico fabricado por OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD.				

Como se muestra en la Tabla 1 y la Tabla 2, los resultados indican que el rendimiento de la resistencia tanto alcalina como acuosa no es lo suficientemente bueno en el Ejemplo comparativo 1, en el que el ácido acrílico se adsorbió sobre el pigmento metálico y a continuación se formó una capa de recubrimiento de resina. El rendimiento de la resistencia a los álcalis en el Ejemplo comparativo 2 no es suficientemente bueno, en el que se llevó a cabo un tratamiento superficial con el fin de proporcionar resistencia al agua, pero no se llevó a cabo adsorción de un éster de fosfato ni formación de una capa de recubrimiento de resina. En el Ejemplo comparativo 3, aunque un éster de fosfato se puso en contacto con el pigmento metálico antes de realizar un tratamiento de recubrimiento para formar una capa de recubrimiento de resina, el rendimiento de la resistencia tanto alcalina como al agua no es suficiente ya que el éster de fosfato se añadió directamente al alcohol mineral, un mal disolvente para un éster de fosfato, y por lo tanto el éster de fosfato no se puso en contacto con el pigmento de metal en un estado disuelto o un estado finamente dispersado.

Por otro lado, puede entenderse que, cuando se utiliza el pigmento metálico revestido con resina de los Ejemplos 1 a 6, es posible compatibilizar a un nivel favorable la resistencia al agua de una pintura a base de agua y la resistencia química de una película.

Se debe interpretar que las realizaciones y ejemplos descritos en este documento son solo ilustrativos en todos los aspectos, y no limitativos. Se pretende que el alcance de la presente invención no esté indicado por la descripción proporcionada anteriormente, sino por las reivindicaciones, y todos los significados equivalentes a las reivindicaciones y dentro del alcance de las reivindicaciones en la presente invención se incluyen todas las modificaciones.

Aplicabilidad industrial

De acuerdo con la presente invención, se hace posible proporcionar un pigmento metálico revestido de resina para obtener una pintura a base de agua que tenga estabilidad al almacenamiento, particularmente una resistencia al agua mejorada, y una película que tenga una resistencia química mejorada. Usando el pigmento metálico revestido de resina de la presente invención en una pintura a base de agua, se obtiene una película que tiene una excelente resistencia química incluso cuando se forma una película de una sola capa.

Puntos

Punto 1. Un método para producir un pigmento metálico revestido de resina que comprende:

- una etapa de adsorción para poner en contacto una solución de un componente de éster de fosfato (A) que contiene mono- y/o diésteres de fosfato que tienen un doble enlace polimerizable por radicales, o un líquido de dispersión que contiene dicho componente de éster de fosfato (A) dispersado en un disolvente con un pigmento metálico para preparar un pigmento metálico adsorbente de éster de fosfato que contiene un éster de fosfato adsorbido sobre la superficie de dicho pigmento metálico;
- una etapa de preparación de la suspensión para preparar una suspensión para su polimerización obtenida dispersando dicho pigmento metálico adsorbente de éster de fosfato en un disolvente para polimerización y disolviendo un componente de polimerización (B) que incluye un monómero y/o un oligómero que tiene al menos un doble enlace polimerizable en dicho disolvente para polimerización; y
- una etapa de recubrimiento para polimerizar dicho componente de polimerización (B) para formar una capa de recubrimiento de resina sobre la superficie de dicho pigmento metálico adsorbente de éster de fosfato, en el que dicho líquido de dispersión se obtiene mezclando una solución obtenida disolviendo dicho componente de éster de fosfato (A) en un primer disolvente, con un segundo disolvente, y dicho disolvente para polimerización es un disolvente que tiene una solubilidad a 25 °C de dicho componente de éster de fosfato (A) de 10 g o menos con respecto a 100 g de dicho disolvente.

Punto 2. El método para producir un pigmento metálico revestido de resina de acuerdo con el punto 1, en el que

- dicha etapa de preparación de la suspensión incluye las etapas de:
- preparar una suspensión espesa de pigmento en la que dicho pigmento metálico adsorbente de éster de fosfato se dispersa en dicho disolvente para polimerización; y
- mezclar dicho componente de polimerización (B) con dicha suspensión espesa de pigmento.

Punto 3. El método para producir un pigmento metálico revestido de resina de acuerdo con el punto 1, que comprende además, después de dicha etapa de adsorción, una etapa de polimerización del éster de fosfato adsorbido a dicho pigmento metálico adsorbente de éster de fosfato.

Punto 4. El método para producir un pigmento metálico revestido de resina según el punto 1, en el que se usa un disolvente polar como disolvente en la solución de dicho componente de éster de fosfato (A).

Punto 5. El método para producir un pigmento metálico revestido de resina según el punto 1, en el que se usa el mismo tipo de disolvente como dicho segundo disolvente y dicho disolvente para la polimerización.

Punto 6. El método para producir un pigmento metálico revestido de resina de acuerdo con el punto 1, en el que dicho componente de éster de fosfato (A) es fosfato de ácido 2-metacrililoietílico.

Punto 7. El método para producir un pigmento metálico revestido de resina de acuerdo con el punto 1, en el que el contenido de fósforo por unidad de área superficial de dicho pigmento metálico revestido de resina está dentro de un intervalo de 0,05 a 1,3 mg/m².

Punto 8. El método para producir un pigmento metálico revestido de resina de acuerdo con el punto 1, en el que dicho componente de polimerización (B) incluye un monómero que tiene al menos dos dobles enlaces polimerizables.

Punto 9. Una pintura a base de agua que comprende el pigmento metálico revestido de resina preparado por el método de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 8, y un aglutinante.

Punto 10. Un pigmento metálico revestido de resina que comprende un pigmento metálico, una capa de éster de fosfato y una capa de recubrimiento de resina que recubre dicho pigmento metálico con dicha capa de éster de fosfato interpuesta entre ellos, en la que dicha capa de éster de fosfato está compuesta de un fosfato que contiene mono- y/o diésteres de fosfato que tienen un doble enlace polimerizable por radicales, o un homopolímero o un copolímero de mono- y/o diésteres de fosfato, dicha capa de recubrimiento de resina que está compuesta de un homopolímero o un copolímero obtenido por polimerización de un monómero y/o un oligómero que tiene al menos un doble enlace polimerizable, y

un contenido de fósforo por área superficial unitaria de dicho pigmento metálico revestido de resina dentro de un intervalo de 0,05 a 1,3 mg/m².

Punto 11. El pigmento metálico revestido de resina según el punto 10, en el que dicha capa de éster de fosfato está compuesta de un homopolímero o un copolímero obtenido a partir de fosfato de ácido 2-metacrililoiloxietílico.

Punto 12. Una pintura a base de agua que comprende el pigmento metálico revestido de resina de acuerdo con el punto 10 u 11, y un aglutinante.

REIVINDICACIONES

1. Un pigmento metálico recubierto de resina que comprende un pigmento metálico, una capa de éster de fosfato y una capa de recubrimiento de resina que recubre dicho pigmento metálico con dicha capa de éster de fosfato interpuesta entre ellos, en el que
5 dicha capa de éster de fosfato está compuesta de un éster de fosfato que contiene mono- y/o diésteres de fosfato que tienen un doble enlace polimerizable por radicales, o un homopolímero o un copolímero de mono- y/o diésteres de fosfato,
dicha capa de recubrimiento de resina está compuesta de un homopolímero o un copolímero obtenido por
polimerización de un monómero y/o un oligómero que tienen al menos un doble enlace polimerizable, y
10 un contenido de fósforo por área superficial unitaria de dicho pigmento metálico recubierto de resina dentro de un intervalo de 0,05 a 1,3 mg/m².
2. Pigmento metálico recubierto de resina según la reivindicación 1, en el que dicha capa de éster de fosfato está compuesta de un homopolímero o un copolímero obtenido a partir de fosfato de ácido 2-metacrililoiloxietílico.
3. Una pintura a base de agua que comprende el pigmento metálico recubierto de resina de acuerdo con la
15 reivindicación 1 o 2, y un aglutinante.

FIG.1

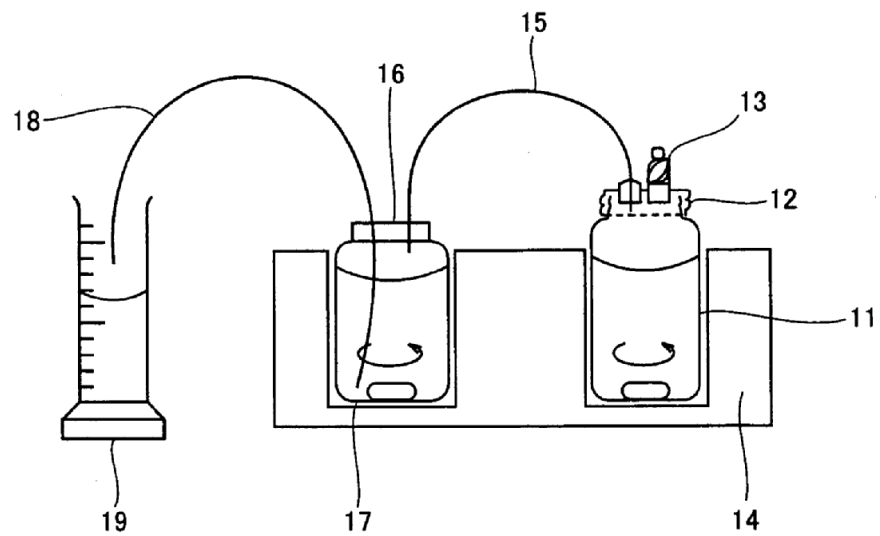


FIG.2

