

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 578**

51 Int. Cl.:
C08F 265/02 (2006.01)
C08F 265/06 (2006.01)
C09D 151/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06758701 .4**
96 Fecha de presentación: **27.04.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1874835**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.01.2008**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE DOS CAPAS CAPA BASE/BARNIZ DE ACABADO.**

30 Prioridad:
29.04.2005 US 676346 P
15.11.2005 US 273834

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.11.2011

73 Titular/es:
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
1007 MARKET STREET
WILMINGTON, DE 19898, US

72 Inventor/es:
WILLEMS, Tonnie; BARRERE, Matthieu;
LEE, Kok-Far; TESSARI, Frank;
WIGGERHAUS, Stefan; BRUYLANTS, Paul y
HOuze, Eric, C.

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 368 578 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de recubrimientos de dos capas capa base/barniz de acabado.

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de recubrimientos de dos capas capa base/barniz de acabado usando una composición acuosa de recubrimiento como capa base hidrosoluble, en donde dicha composición acuosa de recubrimiento se produce usando un látex aglutinante acuoso producido por polimerización en emulsión multi-etapa en la fase acuosa.

Fundamento de la invención

10 El documento EP 300 612 A1 describe partículas poliméricas acuosas con núcleo-coraza con un núcleo reticulado y una coraza estabilizante con grupos salinos útiles como aglutinantes en capas base hidrosoluble útiles para la producción de recubrimientos de dos capas capa base/barniz de acabado. Como está claro a partir de la sección de Ejemplos del documento EP 300 612 A1, las partículas poliméricas de núcleo-coraza se producen polimerizando inicialmente en emulsión una mezcla de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados, cuya mezcla comprende monómeros olefinicamente poli-insaturados, aunque no monómeros con funcionalidad
15 ácida, y entonces, en presencia del polímero en emulsión resultante, polimerizando en emulsión una mezcla de monómeros que comprende monómeros con funcionalidad ácida aunque no monómeros olefinicamente poli-insaturados, seguido por neutralización de los grupos ácidos.

20 El documento WO 01/72909 describe polímeros acuosos en emulsión útiles como aglutinantes en capas base hidrosolubles útiles para la producción de recubrimientos de dos capas capa base/barniz de acabado, cuyos polímeros en emulsión se producen mediante polimerización en emulsión de una primera mezcla de monómeros que comprende monómeros con funcionalidad ácida, olefinicamente insaturados, y monómeros no olefinicamente poli-insaturados, neutralización de los grupos ácidos del polímero en emulsión obtenido de esta manera y posterior polimerización en emulsión de una segunda mezcla de monómeros que contiene monómeros olefinicamente poli-insaturados en presencia del polímero en emulsión producido anteriormente.

25 El documento US 5.403.894 describe dispersiones poliméricas acuosas con núcleo-coraza, a partir de las que pueden aislarse partículas poliméricas con núcleo-coraza en forma de un polvo redispersable adecuado para usar como un modificador de cemento. Las dispersiones poliméricas acuosas con núcleo-coraza se producen mediante polimerización en emulsión de una primera mezcla de monómeros que comprenden monómeros olefinicamente poli-insaturados y monómeros con funcionalidad ácida, olefinicamente insaturados, neutralización de los grupos ácido
30 del polímero en emulsión obtenido de esta manera y la posterior polimerización en emulsión de una segunda mezcla de monómeros en presencia del polímero en emulsión producido anteriormente. La segunda mezcla de monómeros contiene aquí monómeros no olefinicamente poli-insaturados. Ni se menciona ni se sugiere que las dispersiones poliméricas acuosas con núcleo-coraza puedan usarse como aglutinantes en capas base hidrosolubles útiles para la producción de recubrimientos de dos capas capa base/barniz de acabado.

35 El documento WO 03/064487 describe polímeros en emulsión acuosos con núcleo-coraza, que se producen mediante una polimerización en emulsión de dos etapas de una primera y una segunda mezcla de monómeros. El polímero nuclear tiene un valor ácido de no más que 20 mg de KOH/g y un valor hidroxilo de no más que 100 mg de KOH/g, mientras que el polímero coraza tiene un valor ácido de 30 a 150 mg de KOH/g y un valor hidroxilo de 10 a 100 mg de KOH/g. Los polímeros núcleo-coraza pueden usarse en el recubrimiento de automoción.

40 Resumen de la invención

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de recubrimientos de dos capas capa base/barniz de acabado usando una composición acuosa de recubrimiento como capa base hidrosoluble, en donde dicha composición acuosa de recubrimiento se produce usando un látex aglutinante acuoso producido mediante polimerización en emulsión multi-etapa en la fase acuosa, que comprende las etapas sucesivas:

- 45 1) polimerización por radicales libres de una mezcla A de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados, que comprende al menos un grupo ácido en una proporción que corresponde a un valor ácido de mezcla A de 10 a 100 mg de KOH/g y 0,5 a 5% en peso de al menos un monómero olefinicamente poli-insaturado, en la fase acuosa,
- 2) neutralización de grupos ácidos del polímero formado en la etapa de proceso 1) y
- 50 3) polimerización por radicales libres de al menos una mezcla B de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados, que comprenden (i) ninguno o al menos un monómero con al menos un grupo ácido en una proporción que corresponde a un valor ácido de mezcla B o cada una de las mezclas B de por debajo de 5 mg de KOH/g, (ii) ninguno o al menos un monómero con al menos un grupo hidroxilo en una proporción que corresponde a un valor hidroxilo de mezcla B o cada una de las mezclas B de por
55 debajo de 5 mg de KOH/g y (iii) al menos un monómero olefinicamente poli-insaturado en una proporción

de 0,5 a 5% en peso, respecto a la mezcla B o cada una de las mezclas B, en presencia del producto obtenido en la etapa de proceso 2),

en donde la relación en peso de la mezcla A con al menos una mezcla B es de 15:85 a 85:15 y en donde la neutralización no se empieza en la etapa de proceso 2) hasta que al menos el 90% en peso de los monómeros de la mezcla A se ha polimerizado por completo.

Por "látex aglutinantes acuosos", se entiende polímeros en emulsión dispersos en agua, es decir, partículas poliméricas dispersas en agua preparadas mediante polimerización en emulsión de monómeros olefinicamente insaturados, polimerizables por radicales libres, siendo dichos polímeros en emulsión útiles como aglutinantes formadores de película en composiciones de recubrimiento hidrosolubles, particularmente en capas base hidrosolubles de acabados de capa base/barniz de acabado.

Descripción detallada de las realizaciones

Los látex aglutinantes acuosos se producen mediante una polimerización en emulsión multi-etapa, preferiblemente en dos etapas, es decir, las mezclas A y B de monómeros olefinicamente insaturados a polimerizar por radicales libres, se polimerizan bajo condiciones convencionales conocidas por los expertos en la técnica de una polimerización con radicales libres llevada a cabo en una emulsión acuosa, es decir, usando uno o mas emulsionantes y con la adición de uno o más iniciadores que son térmicamente dissociables en radicales libres. Para asegurar la formación de una estructura reticulada o incluso en gel en los productos poliméricos formados en cada etapa de la polimerización en emulsión, los monómeros olefinicamente poli-insaturados se usan y se copolimerizan en cada etapa de la polimerización en emulsión. La duración de la polimerización en emulsión (tiempo tomado para distribuir las mezclas A y B en la carga acuosa inicial más la duración de la operación de neutralización de la etapa de proceso 2) más la duración de la fase posterior a la polimerización) es, por ejemplo, 1 a 10 horas. La temperatura de polimerización en la fase acuosa es, por ejemplo, 50 a 95°C.

El(los) emulsionante(s) se usa(n) en una cantidad total convencional de, por ejemplo, 0,1 a 3% en peso, respecto a la suma de los pesos de las mezclas A y B y pueden introducirse inicialmente y/o añadirse como un constituyente de las mezclas A y B y/o añadirse en paralelo al reparto de las mezclas A y B. Ejemplos de emulsionantes útiles son los emulsionantes convencionales catiónicos, aniónicos y no iónicos útiles en el contexto de polimerización en emulsión, tales como, por ejemplo, cloruro de cetiltrimetilamonio, bromuro de bencilododecildimetilamonio, dodecil-sulfato sódico, dodecilbencenosulfonato sódico, polietilenglicol-monolauril-éter. Debe tenerse cuidado de asegurar que los emulsionantes catiónicos y aniónicos no se usen unos con otros.

El(los) iniciador(es) que es(son) térmicamente dissociable(s) en radicales libres (iniciadores por radicales libres) se usa(n) en una cantidad total convencional de, por ejemplo, 0,02 a 2% en peso, respecto a la suma de los pesos de las mezclas A y B y pueden añadirse simultáneamente al reparto de las mezclas A y B. El(los) iniciador(es) por radicales libres soluble(s) en agua puede(n) añadirse tal como, un constituyente de mezclas A y B, aunque en particular como una disolución acuosa. Una proporción de iniciador(es) por radicales libres puede, sin embargo, introducirse inicialmente y/o añadirse una vez que la adición de los monómeros está completa. También es posible añadir el(los) iniciador(es) completamente antes del reparto de las mezclas A y B. El(los) iniciador(es) por radicales libres es(son) preferiblemente soluble(s) en agua. Ejemplos de iniciadores por radicales libres útiles son peróxido de hidrógeno, peroxodisulfatos tal como peroxodisulfato de sodio, potasio y amonio, sales de amonio de 4,4'-azobis(ácido 4-cianopentanoico), 2,2'-azobis(2-metil-N-1,1-bis(hidroximetil)etil)propionamida, 2,2'-azobis(2-metil-N-2-hidroxietil)-propionamida, además de sistemas iniciadores redox convencionales conocidos por el experto en la técnica, tal como peróxido de hidrógeno/ácido ascórbico, opcionalmente en combinación con sales metálicas catalíticas tales como sales de hierro, cobre o cromo.

Las mezclas de monómeros A y B a polimerizar por radicales libres según las etapas de proceso 1) y 3) se reparten, es decir, se añaden, como es normal en las polimerizaciones en emulsión, en una carga acuosa inicial, que se ha ajustado ya generalmente a la temperatura de polimerización. Las etapas de proceso 1) y 3) comprenden por consiguiente, el reparto de las mezclas A y B y se comienzan por el principio del reparto particular. Las mezclas A y B se reparten una después de la otra según las sucesivas etapas de proceso 1) y 3), en donde el reparto de una o más mezclas B se comienza con la etapa de proceso 3), aunque lo más temprano después de completar la etapa de proceso 2), es decir, lo más temprano una vez que al menos el 90% en peso de los monómeros de la mezcla A se haya polimerizado por completo y la neutralización según la etapa de proceso 2) se haya llevado a cabo. La extensión a la que la polimerización se ha completado puede determinarse fácilmente determinando el contenido en sólidos. El reparto de al menos una mezcla B en la carga acuosa inicial puede así comenzar lo más temprano después del reparto del 90% de mezcla A y la posterior adición del agente de neutralización en la etapa de proceso 2), que corresponde al caso de una velocidad muy alta de polimerización con el 100% de conversión de polimerización virtualmente instantánea. En general, sin embargo, la mezcla A) se reparte inicialmente en su totalidad durante la etapa de proceso 1), después de lo que se añade el agente de neutralización en la etapa de proceso 2) una vez que los monómeros de la mezcla A) se han polimerizado al menos al 90%, preferiblemente de forma completa, y solo después, durante la etapa de proceso 3), se reparte al menos una mezcla B.

Los grupos ácidos del polímero obtenidos en la etapa de proceso 1) se neutralizan usando agentes de neutralización básicos convencionales, tales como amoníaco, y en particular aminas y/o aminoalcoholes tales como, por ejemplo, trietilamina, dimetilisopropilamina, dimetiletanolamina, dimetilisopropanolamina y 2-amino-2-metil-1-propanol.

5 Los agentes de neutralización básicos se añaden de acuerdo con un grado de neutralización de, por ejemplo, 10 a 100%. Un grado de neutralización de 100% aquí corresponde a una neutralización estequiométrica de cada grupo ácido en el polímero surgido de una mezcla A. Por ejemplo, el grado de neutralización se selecciona dependiendo del contenido en sólidos del látex aglutinante acuoso y también dependiendo del valor ácido de la mezcla A. En general, un bajo grado de neutralización se selecciona en el caso de elevados valores ácidos y un elevado contenido en sólidos y viceversa.

10 El término "mezcla" usado en conexión con las mezclas A y B no excluye un reparto separado de los monómeros particulares, es decir, los monómeros también pueden repartirse de forma individual o como dos o más mezclas diferentes de solo alguno de los monómeros. Se prefiere, sin embargo, repartir mezclas reales A y B. Las mezclas A y B pueden también repartirse en forma de pre-emulsiones.

La relación en peso de la mezcla A con al menos una mezcla B es 15:85 a 85:15.

15 La mezcla A comprende al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado, con al menos un grupo ácido, específicamente en una proporción que corresponde a un valor ácido de mezcla A de 10 a 100 mg de KOH/g y 0,5 a 5% en peso de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente poli-insaturado.

20 Ejemplos de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados, con al menos un grupo ácido son en particular, monómeros olefinicamente insaturados que contienen grupos carboxilo, tal como, por ejemplo, ácido (met)acrílico, itacónico, crotónico, isocrotónico, aconítico, maleico y fumárico, semi-ésteres de ácido maleico y fumárico y ésteres de carboxialquilo de ácido (met)acrílico, por ejemplo, acrilato de beta-carboxietilo y aductos de (met)acrilatos de hidroxialquilo con anhídridos carboxílicos, tal como, por ejemplo, mono-2-(met)acriloiloxiletil-éster de ácido ftálico. Se prefiere el ácido (met)acrílico.

25 El término "(met)acrílico" se usa en la presente descripción y las reivindicaciones. Esto significa acrílico y/o metacrílico.

30 Ejemplos de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente poli-insaturados, son divinilbenceno, di(met)acrilato de hexanodiol, di(met)acrilato de etilen y propilenglicol, di(met)acrilato de 1,3- y 1,4-butanodiol, (met)acrilato de vinilo, (met)acrilato de alilo, ftalato de dialilo, tri(met)acrilato de glicerol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, di(met)acrilato de di- y tripropilenglicol, bis(met)acrilamida de hexametileno. Ejemplos adicionales son compuestos que pueden producirse mediante una condensación o preferiblemente mediante una reacción de adición de compuestos complementarios, que en cada caso, además de uno o más dobles enlaces olefinicos, contienen uno o más grupos funcionales adicionales por molécula. Los grupos funcionales adicionales de los compuestos complementarios individuales comprenden pares de grupos reactivos mutuamente complementarios, en particular grupos que son capaces de reaccionar con cualquier otro con el propósito de una posible reacción de condensación o adición.

35 Ejemplos de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente poli-insaturados, producidos por una reacción de condensación son productos de reacción formados a partir de monómeros (met)acrílicos con funcionalidad alcoxisilano después de hidrólisis con eliminación de alcohol y formación de puentes siloxano. Ejemplos adicionales son productos de reacción formados a partir de (met)acrilatos de hidroxialquilo e isocianatos olefinicamente insaturados bloqueados en el grupo isocianato, tal como (met)acrilato de isocianatoalquilo o m-isopropenil-alfa,alfa-dimetilbencil-isocianato con eliminación del agente bloqueante y formación de grupos uretano.

45 Ejemplos de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente poli-insaturados producidos por una reacción de adición son productos de adición formados a partir de (met)acrilatos de hidroxialquilo e isocianatos olefinicamente insaturados, tal como (met)acrilato de isocianatoalquilo o m-isopropenil-alfa,alfa-dimetilbencil-isocianato con formación de un grupo uretano o productos de reacción formados por adición con apertura de anillo del grupo epoxi de compuestos epoxi insaturados en el grupo carboxilo de un ácido insaturado con formación de un grupo éster y un grupo hidroxilo, tal como, por ejemplo, el producto de adición formado a partir de (met)acrilato de glicidilo y ácido (met)acrílico.

50 Aparte de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado con al menos un grupo ácido y al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente poli-insaturado, la mezcla A comprende además uno o más monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados, adicionales. Éstos pueden comprender grupos funcionales o pueden estar no funcionalizados y también pueden usarse en combinación.

55 Ejemplos de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados, sin grupos funcionales útiles en la mezcla A son compuestos aromáticos monovinilo tales como estireno, viniltolueno; viniléteres y vinilésteres, tal como acetato de vinilo, versatato de vinilo; dialquilésteres de ácido maleico, fumárico,

tetrahidroftálico; pero en particular (met)acrilatos de (ciclo)alquilo, tal como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de hexadecilo, (met)acrilato de laurilo y (met)acrilato de isobornilo.

- 5 Ejemplos de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados, con grupos funcionales que pueden mencionarse son, en particular, monómeros olefinicamente insaturados con al menos un grupo hidroxilo, tal como alcohol de alilo, pero en particular (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como, por ejemplo, (met)acrilato de hidroxietilo, y los (met)acrilatos de hidroxipropilo, (met)acrilatos de hidroxibutilo isomérico con respecto a la posición del grupo hidroxilo. Ejemplos adicionales son mono(met)acrilato de glicerol, aductos de ácido(met)acrílico en monoepóxidos, tales como, por ejemplo, glicidiléster de ácido versático y aductos de (met)acrilato de glicidilo en ácidos monocarboxílicos tales como, por ejemplo, ácido acético o ácido propiónico.

10 Si la mezcla A contiene al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado, con al menos un grupo hidroxilo, que puede ser ventajoso, la proporción del mismo en la mezcla A está en el intervalo correspondiente a un valor hidroxilo de mezcla A de por debajo de 60 mg de KOH/g, en particular de 5 a 30 mg de KOH/g.

15 Por ejemplo, la mezcla A puede consistir en

- a) 0,5 a 5% en peso de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente poli-insaturado,
- 20 b) una proporción de % en peso que corresponde a un valor ácido de mezcla A de 10 a 100 mg de KOH/g, por ejemplo, de por encima de 1 a 20% en peso de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado con al menos un grupo ácido,
- c) 55 a por debajo de 98,5% en peso de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado, sin grupos funcionales y
- 25 d) una proporción de % en peso que corresponde a un valor hidroxilo de mezcla A de 0 a por debajo de 60 mg de KOH/g, por ejemplo de 0 a 20% en peso, de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado, con al menos un grupo hidroxilo, en donde los porcentajes en peso suman hasta el 100% en peso.

En particular, la mezcla A puede consistir en

- 30 a) de 0,5 a 3% en peso de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente poli-insaturado,
- b) Una proporción en el intervalo de por encima de 1 a 10% en peso y que corresponde de forma simultánea a un valor ácido de una mezcla A de 10 a 100 mg de KOH/g de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente poli-insaturados con al menos un grupo ácido,
- 35 c) De 77 a por debajo de 97,5% en peso de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado, sin grupos funcionales y
- d) Una proporción en el intervalo de por encima de 1 a 10% en peso y que corresponde de forma simultánea a un valor hidroxilo de mezcla A de 5 a 30 mg de KOH/g de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado, con al menos un grupo hidroxilo, en donde los porcentajes en peso suman hasta 100% en peso.

40 La descripción y las reivindicaciones mencionan al menos una mezcla B. Si se usa más de una mezcla B, éstas pueden repartirse de forma simultánea o sucesiva. Preferiblemente, solo se usa una única mezcla B.

45 La única preferible, o en el caso de dos o más mezclas B, cada una de las mezclas B comprende al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado, con al menos un grupo ácido en una proporción que corresponde a un valor ácido de la mezcla de por debajo de 5 mg de KOH/g, al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado, con al menos un grupo hidroxilo en una proporción que corresponde a un valor hidroxilo de la mezcla de por debajo de 5 mg de KOH/g y 0,5 a 5% en peso de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente poli-insaturado. La mezcla B o las mezclas B contienen preferiblemente o bien monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados con al menos un grupo ácido o monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados, con al menos un grupo hidroxilo.

50 Ejemplos de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente poli-insaturados y de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados con al menos un grupo ácido o con al menos un grupo hidroxilo, son los mismos a los descritos en conexión con la mezcla A.

5 Aparte del al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente poli-insaturado y el posible, aunque preferiblemente ausente, monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado, con al menos un grupo ácido o con al menos un grupo hidroxilo, la al menos una mezcla B contiene al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado, sin grupos funcionales. Ejemplos de dichos monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados, son los mismos que los descritos en conexión con la mezcla A.

Por ejemplo, la mezcla B o cada una de las mezclas B puede consistir en

- a) de 0,5 a 5% en peso de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente poli-insaturado,
- 10 b) una proporción de % en peso que corresponde a un valor ácido de mezcla(s) B de 0 a 10 por debajo de 5 mg de KOH/g, por ejemplo, de 0 a por debajo de 1% en peso de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado, con al menos un grupo ácido,
- c) Una proporción en % en peso que corresponde a un valor hidroxilo de mezcla(s) B de 0 a por debajo de 5 mg de KOH/g, por ejemplo, de 0 a por debajo de 2% en peso, de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado, con al menos un grupo hidroxilo y
- 15 d) Por encima de 92 a 99,5% en peso de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado, sin grupos funcionales, en donde los porcentajes en peso suman hasta 100% en peso.

En particular, la mezcla B o cada una de las mezclas B pueden consistir en:

- 20 a) de 0,5 a 3% en peso de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente poli-insaturado y
- b) de 97 a 99,5% en peso de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado, sin grupos funcionales, en donde los porcentajes en peso suman hasta 100% en peso.

25 Usando los látex aglutinantes acuosos, es posible formular composiciones acuosas de recubrimiento que se distingue por propiedades reológicas particulares. En la práctica, las composiciones acuosas de recubrimiento se distinguen por excelentes propiedades de combado, es decir, por una baja tendencia a combarse. Si las composiciones acuosas de recubrimiento son composiciones de recubrimiento que contienen pigmentos de efecto especial (pigmentos de efecto descamado), estas composiciones se distinguen por un desarrollo excelente del efecto especial (excelente orientación de descamado), por ejemplo, un excelente efecto metálico. La virtualmente completa o ausencia completa de una tendencia hacia el jaspeado (formación de nubes) es digno de mención.

30 Las capas base hidrosolubles tienen contenidos sólidos de, por ejemplo, 10 a 45% en peso, preferiblemente de 15 a 35% en peso. La relación de peso del contenido de pigmento al contenido de sólidos de resina es, por ejemplo, de 0,05:1 a 2:1, para capas base hidrosolubles de efecto especial es, por ejemplo, preferiblemente 0,06:1 a 0,6:1, para capas base hidrosolubles de color sólido (un único tono) es preferiblemente mayor, por ejemplo, de 0,06:1 a 2:1, en cada caso respecto al peso de sólidos. Aparte del agua, al menos un pigmento, el contenido de sólidos de resina, que comprende al menos un aglutinante introducido mediante un látex aglutinante acuoso, opcionalmente uno o más aglutinantes adicionales que difieren del mismo y opcionalmente uno o más agentes de reticulado, opcionalmente uno o más rellenos y opcionalmente uno o más disolventes orgánicos, las capas base hidrosolubles contienen además en general uno o más aditivos de recubrimiento convencionales. El al menos un aglutinante introducido mediante un látex aglutinante acuoso y los aglutinantes adicionales opcionales que difieren del mismo, forman el contenido en sólidos aglutinantes. La frase "aglutinantes adicionales opcionalmente que difieren del mismo" incluye no solo resinas aglutinantes sino también resinas de molienda para pigmentos. El aglutinante introducido mediante un látex aglutinante acuoso puede ser el único aglutinante. Si, además del al menos un aglutinante introducido por un látex aglutinante acuoso, también están presentes aglutinantes adicionales que difieren del mismo, la proporción de ellos en el contenido de sólidos aglutinantes es, por ejemplo, 20 a 80% en peso.

45 Ejemplos de aglutinantes que difieren de los aglutinantes introducidos por un látex aglutinante acuoso son aglutinantes diluibles en agua, formadores de película convencionales, familiares para el experto en la técnica, tal como resinas de poliéster diluibles en agua, resinas de copolímero (met)acrílico diluibles en agua o híbridos de poliéster/copolímero (met)acrílico diluibles en agua y resinas de poliuretano diluibles en agua o híbridos de poliuretano/copolímero (met)acrílico. Éstas pueden ser resinas reactivas o no funcionales.

55 Las capas base hidrosolubles puede ser de auto-secado (secadas físicamente), de auto-reticulado o externamente reticuladas. Por consiguiente, las capas base hidrosolubles pueden contener agentes de reticulado, tales como, por ejemplo, poli-isocianatos o resinas amino libres o bloqueadas, por ejemplo, resinas de melamina. La selección de los agentes de reticulado opcionalmente usados depende del tipo de grupos reticulables en los aglutinantes y es familiar al experto en la técnica. Los agentes de reticulado pueden usarse de forma individual o en combinación. La relación

de mezcla de sólidos de agente de reticulado a sólidos aglutinantes asciende, por ejemplo, de 10:90 a 40:60, preferiblemente 20:80 a 30:70.

Las capas base hidrosolubles que contienen pigmentos de recubrimiento convencionales, por ejemplo, pigmentos de efecto especial y/o pigmentos seleccionados de entre pigmentos blancos, coloreados y negros.

5 Ejemplos de pigmentos de efecto especial son pigmentos convencionales que imparten a un recubrimiento un tono cambiante de color y/o claridad que depende del ángulo de observación, tal como pigmentos metálicos, por ejemplo, hechos de aluminio, cobre u otros metales, pigmentos de interferencia tales como, por ejemplo, pigmentos metálicos recubiertos con óxido metálico, por ejemplo, aluminio recubierto de óxido de hierro, mica recubierta tal como, por ejemplo, mica recubierta de dióxido de titanio, pigmentos que producen un efecto grafito, óxido de hierro en forma de copos, pigmentos de cristal líquido, pigmentos de óxido de aluminio recubierto, pigmentos de dióxido de silicio recubierto.

10 Ejemplos de pigmentos blancos, coloreados y negros son los pigmentos inorgánicos u orgánicos convencionales conocidos por el experto en la técnica, tal como, por ejemplo, dióxido de titanio, pigmentos de óxido de hierro, negro de carbono, azopigmentos, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de pirrolopirrol, pigmentos de perileno.

15 Las capas base hidrosolubles pueden también contener rellenos, por ejemplo, en proporciones de 0 a 30% en peso respecto al contenido en sólidos de resina. Los rellenos no constituyen parte del contenido de pigmento. Ejemplos son sulfato de bario, caolín, talco, dióxido de silicio, silicatos estratificados.

20 Los pigmentos de efecto especial se introducen inicialmente en general en forma de una pasta acuosa o no acuosa comercial convencional, opcionalmente combinada preferiblemente con disolventes y aditivos orgánicos diluibles en agua y mezclada después con aglutinante acuoso. Los pigmentos de efecto especial pulverulentos pueden procesarse primero preferiblemente con disolventes y aditivos orgánicos diluibles en agua para dar una pasta.

25 Los pigmentos blancos, coloreados y negros y/o rellenos pueden molerse, por ejemplo, en una proporción del aglutinante acuoso. La molienda puede tener lugar también preferiblemente en una resina de pasta diluible en agua especial. La formulación se hace entonces con la proporción restante del aglutinante acuoso o de la resina en pasta acuosa.

30 Las capas base hidrosolubles pueden contener aditivos de recubrimiento convencionales en cantidades convencionales, por ejemplo, de 0,1 a 5% en peso, respecto al contenido en sólidos del mismo. Son ejemplos los agentes de neutralización, agentes antiespumantes, agentes humectantes, promotores de adhesión, catalizadores, agentes de marcado, agentes anti-formación de cráteres, espesantes y estabilizadores de luz.

35 Las capas base hidrosolubles pueden contener disolventes de recubrimiento convencionales, por ejemplo, en una proporción de preferiblemente menos que 20% en peso, particularmente preferiblemente de menos que 15% en peso. Estos son disolventes de recubrimiento convencionales, que pueden originarse, por ejemplo, a partir de la producción de los aglutinantes o se añaden de forma separada. Ejemplos de dichos disolventes son alcoholes mono o polihídricos, por ejemplo, propanol, butanol, hexanol; glicol éteres y ésteres, por ejemplo, dietilenglicol-dialquiléter, dipropilenglicol-dialquiléter, en cada caso con alquilo C1-6, etoxipropanol, etilenglicol-monobutiléter, glicoles, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol y los oligómeros de los mismos; N-alquilpirrolidonas, tales como, por ejemplo, N-metilpirrolidona; cetonas tales como metiletilcetona, acetona, ciclohexanona e hidrocarburos aromáticos o alifáticos.

40 Las capas base hidrosolubles se usan para la producción de la capa de recubrimiento que imparte color y/o efecto especial con el recubrimiento de dos capas capa base/barniz de acabado. Las capas base hidrosolubles pueden aplicarse mediante métodos convencionales. Se aplican preferiblemente mediante pulverizado a un espesor de película seca de, por ejemplo, 8 a 40 μm ; para capas base hidrosolubles de efecto especial el espesor de película seca es, por ejemplo, 8 a 25 μm , mientras para capas base hidrosolubles con color sólido es preferible un espesor mayor, por ejemplo, 10 a 40 μm . La aplicación preferiblemente sigue adelante mediante el procedimiento húmedo sobre húmedo, es decir, después de una fase de evaporación, por ejemplo, de 20 a 80°C, las capas de capa base hidrosoluble se recubren con una capa base a un espesor de película seca de preferiblemente 30 a 60 μm y se secan o reticulan juntas con la última a temperaturas de, por ejemplo, 20 a 150°C. Las condiciones de secado se determinan por el sistema usado de capa base. Las temperaturas de 20 a 80°C se prefieren, por ejemplo, con propósitos de reparación. Para los procedimientos de recubrimiento de producción de masa, se prefieren 45 temperaturas por encima de 100°C, por ejemplo, de por encima de 110°C.

50 Todas las capas base conocidas son en principio adecuadas como la capa base. Las capas base útiles son aquí capas base, tanto de un componente (paquete 1) como de dos componentes (paquete 2), que contienen disolvente, capas base del paquete 1 o paquete 2 diluibles en agua, capas base en polvo o suspensiones de capa base en polvo acuosas.

55 Los recubrimientos multicapa producidos de esta manera pueden aplicarse en diversos tipos de sustrato. Los sustratos son generalmente de metal o de plásticos. Éstos están a menudo recubiertos con anterioridad, es decir, los sustratos plásticos pueden, por ejemplo, proporcionarse con un cebador plástico, los sustratos metálicos

generalmente tienen un cebador aplicado de forma electroforética y opcionalmente, de forma adicional, uno o más capas de recubrimiento adicionales, tales como, por ejemplo, una fase de subcapa cebadora (capa de relleno). Estas capas están, en general, curadas.

5 Los recubrimientos multicapa obtenidos con las capas base hidrosolubles encuentran requisitos actuales convencionales situados en recubrimientos de automoción. Las capas base hidrosolubles son, por consiguiente, adecuadas para el recubrimiento original y de reparación de vehículos, aunque, sin embargo, también pueden usarse en otros sectores, por ejemplo, recubrimiento de plásticos, en particular recubrimiento de partes de vehículos.

Ejemplos

Ejemplos 1-11 (Preparación de látex aglutinantes acuosos)

10 Un reactor se cargó con 688 pbw (partes en peso) de agua desionizada y 16 pbw de Rhodapex EST30 (tensioactivo aniónico disponible de Rhodia; 30% de peso en agua). La carga de agua y tensioactivo se calentó a 80°C en atmósfera de nitrógeno y se dejó a esa temperatura a lo largo de toda la reacción. Se preparó de forma separada una primera emulsión de monómero agitada que consistía en los ingredientes enumerados en la Tabla 1. Una disolución de 3,2 pbw de peroxodisulfato de amonio (APS) en 100 pbw de agua desionizada se añadió al contenido del reactor y la primera emulsión de monómero se añadió entonces lentamente al contenido del reactor. Después de que toda la primera emulsión de monómero estuviera dentro, el contenido de reactor se dejó durante una hora adicional a 80°C, durante la cual una segunda emulsión de monómero agitada que consistía en los ingredientes enumerados en la Tabla 1 y una disolución de 13 pbw de 2-amino-2-metil-1-propanol (90% en peso en agua) en 98 pbw de agua desionizada se preparó de forma separada. Dependiendo de la composición de la primera emulsión de monómero, la preparación adicional se llevó a cabo o bien según a) o según b), como se describe debajo.

25 a) en caso de que la primera emulsión de monómero contuviera ácido metacrílico, la disolución acuosa de 2-amino-2-metil-1-propanol se añadió lentamente a la mezcla de reacción y después, una disolución de 1,1 pbw de peroxodisulfato de amonio (APS) en 70 pbw de agua desionizada se añadió lentamente al contenido de reactor. La segunda emulsión de monómero se añadió entonces lentamente al contenido de reacción. Después de completarse la adición, el contenido del reactor se dejó a 80°C durante una hora adicional. El látex aglutinante acuoso obtenido se enfrió entonces a temperatura ambiente.

30 b) en caso de que la primera emulsión de monómero no contuviera ácido metacrílico, una disolución de 1,1 pbw de peroxodisulfato de amonio (ASP) en 70 pbw de agua desionizada se añadió lentamente al contenido del reactor y después, la segunda emulsión de monómero se añadió lentamente al contenido de reacción. Después de completarse la adición, el contenido del reactor se dejó a 80°C durante una hora adicional. Entonces la disolución acuosa de 2-amino-2-metil-1-propanol se añadió lentamente al contenido del reactor. El látex aglutinante acuoso obtenido se enfrió entonces a temperatura ambiente.

Tabla 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Ingredientes de la primera emulsión de monómero (en pbw):										
Rhodapex EST30	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Agua desionizada	349	174	524	349	349	349	349	349	349	349	349
MMA	317	183	451	320	318	320	317	335	335	338	338
BA	317	183	451	321	319	321	317	335	335	339	339
HEA	36	20	52	36	36	36	36	36	36	36	36
MAA	36	20	52	36	36	36	36	-	-	-	-
AMA	7	4	10	-	4	-	7	7	7	-	-
	Ingredientes de la segunda emulsión de monómero (en pbw):										
Rhodapex EST30	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Agua desionizada	378	553	203	378	378	378	378	378	378	378	378

MMA	377	527	227	380	370	377	380	359	362	359	362
BA	327	477	177	331	320	327	331	309	313	309	313
MAA	-	-	-	-	-	-	-	36	36	36	36
AMA	7	10	4	-	21	7	-	7	-	7	-
MMA, metacrilato de metilo											
BA, acrilato de butilo											
HEA, acrilato de hidroxietilo											
MAA, ácido metacrílico											
AMA, metacrilato de alilo											

Ejemplo 12 (Preparación de una dispersión aglutinante de poliuretano acuoso)

5 Se calentaron 1005 g de un poliéster de cadena lineal (compuesta de ácido adípico, ácido isoftálico y hexanodiol que tiene un valor hidroxilo de 102 mg de KOH/g) a 90°C y se añadieron 1,8 g de trimetilolpropano y 393 g de diisocianato de isoforona. La reacción se llevó a cabo a 90°C hasta que el valor NCO fue constante. Después de enfriar a 60°C, se añadió una disolución de 35,3 g de ácido dimetilol-propiónico, 26,1 g de trietilamina y 250 g de N-metilpirrolidona. Después de calentar a 80°C, la temperatura de reacción se mantuvo hasta que el valor NCO fue constante. La carga se mezcló con una cantidad molar, en base al contenido NCO molar, de agua desionizada, y la disolución se mantuvo a 80°C, hasta que no fue detectable más NCO. La carga se convirtió entonces en una dispersión acuosa que tenía un contenido en sólidos de 35% en peso añadiendo agua desionizada.

10 Ejemplos 13 a-1 (Preparación de capas base hidrosolubles coloreadas de plata):

Las capas base hidrosolubles coloreadas de plata 13 a-1 se prepararon mezclando los constituyentes enumerados en la Tabla 2. Las proporciones son en pbw. La Tabla 2 también muestra los resultados de ensayos tecnológicos llevados a cabo con las capas base hidrosolubles.

Tabla 2

	Capas base hidrosolubles 13										
	a ^{*)}	b ^{*)}	c ^{*)}	d ^{**)}	e ^{*)}	f ^{**)}	g ^{**)}	h ^{**)}	i ^{**)}	k ^{**)}	l ^{**)}
Constituyentes:											
BE	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3
Pasta de aluminio ¹⁾	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
NMP	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Dispersión de aglutinante del Ejemplo 12	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6
Agua desionizada	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Látex aglutinante acuoso del Ejemplo 1	13,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Látex aglutinante acuoso del Ejemplo 2	-	13,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ES 2 368 578 T3

	Capas base hidrosolubles 13										
Látex aglutinante acuoso del Ejemplo 3	-	-	13,7	-	-	-	-	-	-	-	-
Látex aglutinante acuoso del Ejemplo 4	-	-	-	13,7	-	-	-	-	-	-	-
Látex aglutinante acuoso del Ejemplo 5	-	-	-	-	13,7	-	-	-	-	-	-
Látex aglutinante acuoso del Ejemplo 6	-	-	-	-	-	13,7	-	-	-	-	-
Látex aglutinante acuoso del Ejemplo 7	-	-	-	-	-	-	13,7	-	-	-	-
Látex aglutinante acuoso del Ejemplo 8	-	-	-	-	-	-	-	13,7	-	-	-
Látex aglutinante acuoso del Ejemplo 9	-	-	-	-	-	-	-	-	13,7	-	-
Látex aglutinante acuoso del Ejemplo 10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13,7	-
Látex aglutinante acuoso del Ejemplo 11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13,7
Agua desionizada	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Composición de silicato estratificado ²⁾	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Maprenal® MF 900 ³⁾	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Agua desionizada	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Espesante ⁴⁾	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
DMEA, 10% en peso de disolución en agua	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9

ES 2 368 578 T3

Capas base hidrosolubles 13											
BuOH	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
DEGMBE	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
Brillo L* (unidades) ⁵⁾	145	144	142	136	145	146	145	144	144	145	132
Jaspeado ⁶⁾	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-
Límite de combado (µm) ⁷⁾	>40	>40	>40	22	>38	30	29	14	17	15	15
Límite de soplado (µm) ⁷⁾	>40	>40	>40	25	>38	32	32	20	22	18	19

^{*)} según la invención

^{**)} ejemplo comparativo

BE, Butoxietanol

NMP, N-metilpirrolidona

BuOH, n-Butanol

DEGMBE, Dietilenglicol-monobutil-éter

¹⁾ mezcla de 50 pbw de BE con 50 pbw de Stapa Hydrolac® WHH 2154 de Eckart

²⁾ mezcla de 3 pbw de Optigel® SH de Südchemie, 3 pbw de polipropilenglicol 900 y 94 pbw de agua desionizada.

³⁾ Resina de melamina de Surface Specialties.

⁴⁾ Mezcla de 33 pbw de Viscalex HV 30 de Allied Colloids, 2,5 pbw de DMEA y 64,5 pbw de agua desionizada.

⁵⁾ Las capas base hidrosolubles se aplicaron cada una a paneles de ensayo de acero provistas con un recubrimiento previo que consistía en cebador EDC y sellador en espesor de película seca de 14 µm. Después de una vaporización durante 5 minutos a 20°C y 5 minutos adicionales a 80°C, cada uno de los paneles de ensayo se recubrieron por pulverización con un barniz de acabado comercial de poliuretano de dos componentes en un espesor de película seca de 40 µm y después de la vaporización durante 5 minutos a 20°C se desecaron durante 20 minutos a temperatura del objeto de 140°C.

El brillo L* (según CIEL*a*b*, norma DIN 6174) a un ángulo de iluminación de 45 grados con la perpendicular y un ángulo de observación de 15 grados con la especular, se midió con el instrumento X-Rite MA 68 vendido por la firma X-Rite Incorporated, Grandeville, Michigan, USA.

5 ⁶⁾ Cada una de las capas base hidrosolubles se aplicaron a paneles de ensayo de acero (30 cm x 60 cm de tamaño) provistos con un recubrimiento previo que consistía en cebador EDC y sellador en espesor de película seca de 14 µm. Después de la vaporización durante 5 minutos a 20°C y 5 minutos adicionales a 80°C, cada uno de los paneles de ensayo se recubrieron por pulverización con un barniz de acabado comercial de poliuretano de dos componentes en espesor de película seca de 40 µm, y después de la vaporización durante 5 minutos a 20°C, se desecaron durante 20 minutos a temperatura de objeto de 140°C. Los recubrimientos obtenidos se evaluaron por el
10 acontecimiento de fenómenos de jaspeado (formación de nubes). El jaspeado ocurrido: -; sin jaspeado: +.

15 ⁷⁾ Cada una de las capas base hidrosolubles se aplicaron con un gradiente de espesor de película seca en forma de cuña de 0 a 40 µm a paneles de ensayo de acero perforados (30 cm x 60 cm de tamaño; con perforaciones de 10 mm de diámetro) provistos con un recubrimiento previo que consistía en cebador EDC y sellador. Después de la vaporización durante 5 minutos a 20°C y 5 minutos adicionales a 80°C, cada uno de los paneles de ensayo se recubrieron por pulverizado con un barniz de acabado comercial de poliuretano de dos componentes en espesor de película seca de 40 µm y después de la vaporización durante 5 minutos a 20°C, se desecaron durante 20 minutos a temperatura de objeto de 140°C. Tanto el límite de combado de la capa base como el límite de soplado del recubrimiento en dos capas, se determinó en µm.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la producción de recubrimientos de dos capas capa base/barniz de acabado, usando una composición acuosa de recubrimiento como capa base hidrosoluble, en donde dicha composición acuosa de recubrimiento se produce usando un látex aglutinante acuoso producido por polimerización en emulsión multietapa en la fase acuosa, que comprende las etapas sucesivas:
- 1) polimerización por radicales libres de una mezcla A de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados, que comprenden al menos un monómero con al menos un grupo ácido en una proporción que corresponde a un valor ácido de mezcla A de 10 a 100 mg de KOH/g y 0,5 a 5% en peso de al menos un monómero olefinicamente poli-insaturado, en la fase acuosa,
 - 10 2) neutralización de grupos ácidos del polímero formado en la etapa de proceso 1) y
 - 15 3) polimerización por radicales libres de al menos una mezcla B de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados, que comprenden (i) o bien ninguno o al menos un monómero con al menos un grupo ácido en una proporción que corresponde a un valor ácido de mezcla B o cada una de las mezclas B de por debajo de 5 mg de KOH/g, (ii) o bien ninguno o al menos un monómero con al menos un grupo hidroxilo en una proporción que corresponde a un valor hidroxilo de mezcla B o cada una de las mezclas B de por debajo de 5 mg de KOH/g y (iii) al menos un monómero olefinicamente poli-insaturado en una proporción de 0,5 a 5% en peso, respecto a la mezcla B o cada una de las mezclas B, en presencia del producto obtenido en la etapa de proceso 2),
- 20 en donde la relación en peso de la mezcla A con al menos una mezcla B es de 15:85 a 85:15 y en donde la neutralización no se empieza en la etapa de proceso 2) hasta que al menos el 90% en peso de los monómeros de la mezcla A se han polimerizado por completo.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la mezcla A contiene al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado, con al menos un grupo hidroxilo en una proporción que corresponde a un valor hidroxilo de mezcla A por debajo de 60 mg de KOH/g.
- 25 3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde la mezcla A consiste en 0,5 a 5% en peso de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente poli-insaturado, a una proporción de % en peso que corresponde a un valor ácido de mezcla A de 10 a 100 mg de KOH/g de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado, con al menos un grupo ácido, 55 a por debajo de 98,5% en peso de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado, sin grupos funcionales y una proporción de % en peso que corresponde a un valor hidroxilo de mezcla A de 0 a por debajo de 60 mg de KOH/g de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado, con al menos un grupo hidroxilo, en donde los porcentajes en peso suman hasta 100% en peso.
- 30 4. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde la mezcla A consiste en 0,5 a 3% en peso de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente poli-insaturado, por encima de 1 a 10% en peso que corresponde de forma simultánea a un valor ácido de mezcla A de 10 a 100 mg de KOH/g de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado, con al menos un grupo ácido, 77 a por debajo de 97,5% en peso de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado, sin grupos funcionales y por encima de 1 a 10% en peso que corresponden simultáneamente a un valor hidroxilo de mezcla A de 5 a 30 mg de KOH/g de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado, con al menos un grupo hidroxilo, en donde los porcentajes en peso suman hasta 100% en peso.
- 35 5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde solo se usa una mezcla B.
6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla B o cada una de las mezclas B consiste en 0,5 a 5% en peso de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente poli-insaturado, a una proporción de % en peso que corresponde a un valor ácido de mezcla(s) B de 0 a por debajo de 5 mg de KOH/g de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado, con al menos un grupo ácido, una proporción de % en peso que corresponde a un valor hidroxilo de mezcla(s) B de 0 a por debajo de 5 mg de KOH/g de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado, con al menos un grupo hidroxilo y por encima de 92 a 99,5% en peso de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado, sin grupos funcionales, en donde los porcentajes en peso suman hasta 100% en peso.
- 40 7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la mezcla B o cada una de las mezclas B consiste en 0,5 a 3% en peso de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente poli-insaturado, y 97 a 99,5% en peso de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado, sin grupos funcionales, en donde los porcentajes en peso suman hasta 100% en peso.
- 45
- 50