

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 119**

51 Int. Cl.:  
**C09D 151/00** (2006.01)  
**C08F 265/04** (2006.01)  
**C08F 265/06** (2006.01)  
**C08K 3/34** (2006.01)  
**C08K 3/36** (2006.01)  
**C08L 51/00** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07852853 .6**  
96 Fecha de presentación: **19.10.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2074183**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.07.2009**

54 Título: **Composiciones acuosas de aditivo que contienen silicato estratificado**

30 Prioridad:  
**19.10.2006 US 852790 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.04.2012**

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

72 Inventor/es:  
**WIGGERSHAUS, Stefan;  
BRUYLANTS, Paul P.;  
TESSARI, Frank;  
BARRERE, Matthieu y  
HOuze, Eric C.**

74 Agente/Representante:  
**de Elizaburu Márquez, Alberto**

ES 2 379 119 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**

Composiciones acuosas de aditivo que contienen silicato estratificado

**Campo de la Invención**

5 La invención se refiere a composiciones acuosas de aditivo que contienen silicato estratificado para la producción de composiciones de recubrimiento a base de agua y a composiciones de recubrimiento a base de agua que contienen las composiciones de aditivo. Las composiciones de aditivo que contienen silicato estratificado se pueden usar fácilmente, en particular, para preparar composiciones de recubrimiento de primera capa en disolución acuosa que imparten color y/o que imparten efectos especiales en el recubrimiento de vehículos.

**Descripción de la Técnica Relacionada**

10 En aplicaciones de recubrimiento de vehículos también, se está realizando un uso creciente de composiciones de recubrimiento a base de agua con un bajo contenido en compuestos orgánicos volátiles por razones medioambientales, marcándose la pauta por las mediciones estatutarias correspondientes. Las composiciones de recubrimiento diluibles en agua, en particular las que se aplican por pulverización en recubrimiento de vehículos, deben presentar propiedades reológicas específicas. Se sabe usar silicatos estratificados para controlar las  
15 propiedades reológicas de composiciones de recubrimiento a base de agua. Los silicatos estratificados se incorporan a composiciones de recubrimiento diluibles en agua, por ejemplo mediante dispersiones que se producen a partir de un silicato estratificado modificado con un coloide protector y agua. Se sabe de acuerdo con esto, por ejemplo a partir de la patente europea EP 281 936, incorporar silicatos estratificados a composiciones de recubrimiento a base de agua en forma de dispersiones acuosas de silicatos estratificados y óxido de propileno como coloide protector.  
20

Se sabe además a partir de la patente europea EP 730.626 producir una composición de recubrimiento a base de agua pigmentada a partir de un componente de la pintura que contiene pigmento y aglutinante y un componente reológico que no contiene ni pigmento ni aglutinante que consiste en agua y silicato estratificado. Sin embargo, el uso de dispersiones conocidas de silicatos estratificados o componentes de silicatos estratificados conduce a  
25 problemas de estabilidad en la composición de recubrimiento a base de agua o, si se añaden a la composición de recubrimiento a base de agua inmediatamente previamente a su uso, a desventajas de aplicación, tales como deficiente filtrabilidad y pulverizabilidad de los recubrimientos listos para aplicar o también moteado en la película de recubrimiento húmeda.

Se sabe además a partir de la patente europea EP 1.152.041 producir una composición de recubrimiento a base de agua pigmentada mezclando un componente de base que contiene pigmento y aglutinante y un componente reológico que contiene agua, silicato estratificado y una resina de poliuretano. Sin embargo, esta composición de silicato estratificado y las composiciones de recubrimiento a base de agua que la contienen también presentan una estabilidad durante el almacenamiento inadecuada.  
30

La patente de EE.UU. 5.185.387 describe una composición que contiene un látex acrílico acuoso, un espesante de poliuretano no iónico y silicato estratificado. La composición contiene el látex acrílico acuoso y el espesante de poliuretano no iónico en una relación en peso de 162:1 (basado en sólidos de resina). La composición no contiene resinas de poliuretano diluibles en agua.  
35

La patente de EE.UU. 5.502.101 describe primeras capas que comprenden una resina de poliacrilato diluible en agua, una resina de poliuretano diluible en agua y un espesante de silicato estratificado. La resina de poliacrilato diluible en agua se prepara por polimerización en disolución en la fase orgánica, se neutraliza y se transfiere a la fase acuosa. La resina de poliacrilato no contiene monómeros poliinsaturados. Esas composiciones de primera capa conducen a recubrimientos con insuficiente resistencia al agua.  
40

Aún queda de acuerdo con esto un requerimiento de una disolución que permita el uso de silicatos estratificados para control reológico en composiciones de recubrimiento a base de agua, pero que no presente las desventajas indicadas anteriormente con respecto a estabilidad, filtrabilidad y pulverizabilidad. Las composiciones de recubrimiento a base de agua que contienen los silicatos estratificados, en particular las composiciones de recubrimiento de primera capa en disolución acuosa que imparten color y/o que imparten efectos especiales deberían ser estables durante el almacenamiento, ser fácilmente filtrables en el estado listo para aplicar y tener buenas propiedades de aplicación por pulverización. Los recubrimientos resultantes deberían presentar buena adhesión en húmedo y las primeras capas en disolución acuosa con efectos especiales deberían presentar buen desarrollo del efecto especial (efecto de batido).  
45  
50

**Sumario de la Invención**

La invención se refiere a composiciones acuosas de aditivo para la producción de composiciones de recubrimiento a base de agua, comprendiendo las composiciones acuosas de aditivo:

55 I) al menos un silicato estratificado

II) al menos una resina de poliuretano diluible en agua y

III) al menos un látex (met)acrílico acuoso, en el que el látex (met)acrílico acuoso se prepara por polimerización en emulsión multietapas en la fase acuosa, comprendiendo las etapas:

5 1) polimerización por radicales libres de una mezcla A de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados, que comprenden opcionalmente al menos un monómero con al menos un grupo ácido y al menos un monómero olefinicamente poliinsaturado, en la fase acuosa,

10 2) polimerización por radicales libres de al menos una mezcla B de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados, que comprende opcionalmente al menos un monómero con al menos un grupo ácido y al menos un monómero olefinicamente poliinsaturado en presencia del producto obtenido en la etapa 1 del procedimiento),

15 en las que la relación en peso de mezcla A a al menos una mezcla B es de 15:85 a 85:15 y en las que la mezcla A o al menos una mezcla B o tanto la mezcla A como al menos una mezcla B comprenden al menos un monómero con al menos un grupo ácido y en las que la mezcla A o al menos una mezcla B o tanto la mezcla A como al menos una mezcla B comprenden al menos un monómero olefinicamente poliinsaturado, en las que al menos una resina II de poliuretano diluible en agua y al menos un látex III (met)acrílico acuoso están presentes en una relación en peso de poliuretano a látex (met)acrílico de 1:9 a 9:1, en las que la relación en peso está basada en sólidos de resina y en las que la composición acuosa de aditivo contiene 65,0 a 91,4% en peso de agua, basado en la cantidad total de la composición acuosa de aditivos.

Comprendiendo las composiciones acuosas de aditivo preferidas:

20 I) al menos un silicato estratificado

II) al menos una resina de poliuretano diluible en agua y

III) al menos un látex (met)acrílico acuoso, en las que el látex (met)acrílico acuoso se prepara por polimerización en emulsión multietapas en la fase acuosa, comprendiendo las etapas sucesivas:

25 1) polimerización por radicales libres de una mezcla A de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados, que comprende al menos un monómero con al menos un grupo ácido en una proporción que corresponde a un índice de acidez de mezcla A de 10 a 100 mg de KOH/g y que comprende opcionalmente al menos un monómero olefinicamente poliinsaturado en la fase acuosa,

30 2) 2) polimerización por radicales libres de al menos una mezcla B de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados, que comprende al menos un monómero con al menos un grupo ácido en una proporción que corresponde a un índice de acidez de mezcla B o cada una de las mezclas B de 0 a por debajo de 5 mg de KOH/g y que comprende opcionalmente al menos un monómero olefinicamente poliinsaturado, en presencia del producto obtenido en la etapa 2) del procedimiento,

35 en las que la relación en peso de mezcla A a al menos una mezcla B es de 15:85 a 85:15 y en las que la mezcla A o al menos una mezcla B o tanto la mezcla A como al menos una mezcla B comprenden al menos un monómero olefinicamente poliinsaturado, preferiblemente en una proporción de 0,5 a 5% en peso, en relación con mezcla A o mezcla B o cada una de las mezclas B, en las que al menos una resina II de poliuretano diluible en agua y al menos un látex III (met)acrílico acuoso están presentes en una relación en peso de poliuretano a látex (met)acrílico de 1:9 a 9:1, en las que la relación en peso está basada en sólidos de resina y en las que la composición acuosa de aditivo contiene 65,0 a 91,4% en peso de agua, basado en la cantidad total de la composición acuosa de aditivo.

Preferiblemente, se neutralizan los grupos ácido del polímero formado en la etapa 1) del procedimiento, en la que la neutralización más preferida no comienza hasta que se ha polimerizado hasta la terminación al menos el 90% en peso de los monómeros de la mezcla A.

45 Comprendiendo las composiciones acuosas de aditivo más preferidas:

I) al menos un silicato estratificado

II) al menos una resina de poliuretano diluible en agua y

III) al menos un látex (met)acrílico acuoso, en las que el látex (met)acrílico acuoso se prepara por polimerización en emulsión multietapas en la fase acuosa, comprendiendo las etapas sucesivas:

50 1) polimerización por radicales libres de una mezcla A de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados, que comprende al menos un monómero con al menos un grupo ácido en una proporción que corresponde a un índice de acidez de mezcla A de 10 a 100 mg de

KOH/g y 0,5 a 5% en peso de al menos un monómero olefinicamente poliinsaturado, en la fase acuosa,

1a) neutralización de grupos ácidos del polímero formado en la etapa 1) del procedimiento y

5 2) polimerización por radicales libres de al menos una mezcla B de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados, que comprende al menos un monómero con al menos un grupo ácido en una proporción que corresponde a un índice de acidez de mezcla B o cada una de las mezclas B de 0 a por debajo de 5 mg de KOH/g, al menos un monómero con al menos un grupo hidroxilo en una proporción que corresponde a un índice de hidroxilo de mezcla B o cada una de las mezclas B de 0 a por debajo de 5 mg de KOH/g y al menos un monómero olefinicamente poliinsaturado en una proporción de 0,5 a 5% en peso, relativo a mezcla B o cada una de las mezclas B, en presencia del producto obtenido en la etapa 1a) del procedimiento,

en las que la relación en peso de mezcla A a al menos una mezcla B es de 15:85 a 85:15 y en las que la neutralización no comienza en la etapa 1a) del procedimiento hasta que se ha polimerizado hasta la terminación al menos el 90% en peso de los monómeros de mezcla A.

15 Al menos una resina II de poliuretano diluible en agua y al menos un látex III (met)acrílico acuoso están presentes en una relación en peso de poliuretano a látex (met)acrílico de preferiblemente 1:4 a 4:1 y lo más preferible de 1:2 a 2:1, en la que la relación en peso está basada en sólidos de resina.

20 La invención también se refiere a composiciones de recubrimiento a base de agua que contienen las composiciones acuosas de aditivo definidas anteriormente y al uso de las composiciones acuosas de aditivo definidas anteriormente para la producción de composiciones de recubrimiento a base de agua y a un procedimiento para la producción de composiciones de recubrimiento a base de agua que contienen silicato estratificado.

### **Descripción Detallada de las Realizaciones**

La invención se explicará con más detalle a continuación.

25 Se apreciará que también se pueden proporcionar algunas características de la invención que se describieron anteriormente por claridad y a continuación en el contexto de realizaciones separadas, junto con una sola realización. A la inversa, diversas características de la invención, que se describen, por brevedad, en el contexto de una sola realización también se pueden proporcionar por separado o en cualquier sub-combinación. Además, las referencias en singular también pueden incluir el plural (por ejemplo, "un" y "una" se pueden referir a uno o uno o más) a menos que el contexto indique específicamente lo contrario.

30 El uso de valores numéricos en los diversos intervalos especificados en esta solicitud, a menos que se indique expresamente de otro modo, se indica como aproximaciones como si los valores mínimos y máximos dentro de los intervalos indicados estuvieran precedidos ambos por la palabra "aproximadamente". Así, se pueden usar ligeras variaciones por encima y por debajo de los intervalos indicados para conseguir sustancialmente los mismos resultados que valores dentro de los intervalos. Por otra parte, en la descripción de estos intervalos, se desea un intervalo continuo, que cubra cada valor entre los valores mínimos y máximos, incluyendo los puntos finales mínimo y máximo del intervalo.

35 Por "látex (met)acrílico acuoso", se quiere decir polímero en emulsión (met)acrílico dispersado en agua, es decir, partículas de polímero dispersadas en agua preparadas por polimerización en emulsión de monómeros (met)acrílicos olefinicamente insaturados polimerizables por radicales libres opcionalmente junto con otros monómeros olefinicamente insaturados polimerizables por radicales libres.

40 La terminología (met)acrílico como se usa en la presente memoria y de ahora en adelante debería considerarse que significa metacrílico y/o acrílico. % en peso significa por ciento en peso.

45 A menos que se indique de otro modo, todos los pesos moleculares (peso molecular promedio tanto numérico como ponderal) referidos en la presente memoria se determinan por GPC (cromatografía de permeación en gel, por sus siglas en inglés) usando poliestireno como el estándar y tetrahidrofurano como la fase líquida.

50 Composiciones de recubrimiento a base de agua son composiciones de recubrimiento, en las que se usa agua como disolvente o diluyente cuando se prepara y/o aplica la composición de recubrimiento. Normalmente, las composiciones de recubrimiento a base de agua contienen 30 a 90% en peso de agua, basado en la cantidad total de la composición de recubrimiento y opcionalmente, hasta 20% en peso, preferiblemente, por debajo de 15% en peso de disolventes orgánicos, basado en la cantidad total de la composición de recubrimiento.

Las composiciones acuosas de aditivo de la presente invención no son composiciones de recubrimiento listas para uso. Sólo se pueden usar para preparar composiciones de recubrimiento a base de agua.

Las composiciones acuosas de aditivo según la invención comprenden preferiblemente:

0,1 a 5,0% en peso, más preferido 0,1 a 2,5% en peso, lo más preferido 0,6 a 2,0% en peso y en particular 0,8 a 1,4% en peso, de al menos un silicato I) estratificado (sólido) y

5 3,0 a 30,0% en peso, preferiblemente 8,0 a 15,0% en peso de al menos una resina II) de poliuretano diluible en agua y al menos un látex III (met)acrílico acuoso (suma de resina II de poliuretano y látex III (met)acrílico), en las que los % en peso son relativos a la cantidad total de la composición acuosa de aditivos y los % en peso de poliuretano II) y látex III) (met)acrílico están basados en sólidos de resina.

10 Las composiciones acuosas de aditivos según la invención contienen al menos un silicato estratificado. Los silicatos estratificados son silicatos en que los tetraedros de SiO<sub>4</sub> están unidos juntos en un solo plano, es decir, forman redes de capas. El silicio dentro de las estructuras se puede reemplazar parcialmente, por ejemplo, por aluminio, magnesio, sodio o litio. Los silicatos I) estratificados contenidos en la composición acuosa de aditivos comprenden silicatos estratificados conocidos para el experto en la materia y se usan convencionalmente junto con recubrimientos. Estos son por ejemplo silicatos de aluminio y magnesio, silicatos de sodio y magnesio y silicatos de sodio, magnesio y litio con una estructura estratificada. Ejemplos de tales silicatos estratificados son silicatos estratificados del tipo bentonita, esmectita, montmorillonita y hectorita. Se pueden usar silicatos estratificados que se encuentran en la naturaleza, pero se prefieren silicatos estratificados fabricados de manera sintética. Puede ser conveniente si los silicatos estratificados usados son de grados lavados. Ejemplos de silicatos estratificados comercialmente disponibles que se pueden usar en aglutinantes acuosos son silicatos estratificados Optigel® o Laponite® (de Rockwood Additives Ltd., R.U.) o Borchigel® (de Borchers, Monheim, Alemania).

20 Las composiciones acuosas de aditivo de silicatos estratificados también contienen al menos una resina II) de poliuretano diluible en agua. Ejemplos de resinas de poliuretano diluibles en agua son aquellas, por ejemplo, con una masa molecular promedio numérica Mn de 1.000 a 500.000 g/mol, preferiblemente 5.000 a 300.000 g/mol, un índice de acidez de 10 a 100 mg de KOH/g, preferiblemente de 20 a 80 mg de KOH/g y un índice de hidroxilo de 0 a 400 mg de KOH/g. Las resinas de poliuretano apropiadas que se pueden usar se preparan por ejemplo haciendo reaccionar compuestos a1) que son reactivos con respecto a grupos isocianato y poliisocianatos a2) que tienen al menos 2 grupos isocianato libres por molécula.

25 Compuestos utilizables como componente a1) son: poliéster-poliol, policarbonato-poliol, poliéter-poliol, polilactona-poliol y/o poli(met)acrilato-poliol o los correspondientes dioles. Los poliol y dioles pueden usarse en cada caso individualmente o junto con otro.

30 Los poliéster-poliol, preferiblemente poliéster-dioles y/o policarbonato-poliol, preferiblemente policarbonato-dioles, se usan preferiblemente como componente a1).

35 Los poliéster-poliol se pueden producir de una manera convencional conocida para el experto en la materia, por ejemplo por policondensación de ácidos dicarboxílicos orgánicos o los anhídridos de los mismos y poliol orgánicos. El componente ácido para la producción de los poliéster-poliol comprende preferiblemente ácidos dicarboxílicos de bajo peso molecular o los anhídridos de los mismos que tienen 2 a 17, preferiblemente menos de 16, preferiblemente en particular menos de 14 átomos de carbono por molécula. Son ácidos dicarboxílicos adecuados por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido alquilisoftálico, ácido tereftálico, ácido hexahidroftálico, ácido adípico, ácido trimetiladípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido succínico, ácido itacónico y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico. Los correspondientes anhídridos, en el caso de que existan, se pueden usar en vez de los ácidos. Para conseguir ramificación, también es posible añadir proporciones de ácidos carboxílicos más altamente funcionales, por ejemplo ácidos carboxílicos trifuncionales tales como ácido trimelítico, ácido málico y ácido dimetilpropiónico.

40 Los poliol utilizables para la producción de los poliéster-poliol son preferiblemente dioles, por ejemplo glicol tales como: etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiol, 2-etilen-1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado y neopentilglicol.

45 Los dioles se pueden modificar opcionalmente por pequeñas cantidades de alcoholes más altamente hídricos. Ejemplos de alcoholes más altamente hídricos que también se pueden usar son: trimetilpropano, pentaeritrol, glicerol y hexanotriol. También se puede usar una proporción de alcoholes monohídricos, de terminación de cadena, por ejemplo los que tienen 1 a 18 átomos de C por molécula, tales como propanol, butanol, ciclohexanol, n-hexanol, alcohol bencílico, isodecanol, alcoholes grasos saturados e insaturados.

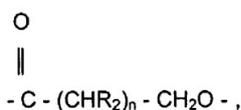
50 Los componentes se hacen reaccionar en la presente memoria en relaciones de cantidad tales que se obtienen los valores deseados de OH de los poliéster-poliol. Los poliéster-poliol no contienen preferiblemente sustancialmente grupos carboxilo. Pueden tener, por ejemplo, índices de acidez de <3, preferiblemente de <1. Es, sin embargo, también posible para los poliéster-poliol contener grupos carboxilo, en cuyo caso pueden tener, por ejemplo, índices de acidez de 5 a 50 mg de KOH/g. Los grupos carboxilo se pueden introducir, por ejemplo, mediante ácidos carboxílicos di- o trifuncionales, tales como por ejemplo ácido trimelítico, ácido málico y ácidos dihidroximonocarboxílicos, tales como por ejemplo ácido dimetilpropiónico.

55 También se prefieren policarbonato-poliol y en particular policarbonato-dioles como componente a1). Los policarbonato-poliol comprenden ésteres de ácido carbónico que se obtienen haciendo reaccionar derivados de

ácido carbónico, por ejemplo carbonato de difenilo o fosgeno, con polioles, preferiblemente dioles. Dioles adecuados que se pueden considerar son, por ejemplo, etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4- y 1,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano.

5 Los poliéter-polioles y/o polilactona-polioles también son adecuados como componente a). Poliéter-polioles que se pueden considerar, por ejemplo, son poliéter-polioles de la siguiente fórmula general:  $H(O - (CHR_1)_n)_m OH$ , en que  $R_1$  significa hidrógeno o un resto alquilo inferior (por ejemplo alquilo  $C_1$  a  $C_6$ ), opcionalmente con diversos sustituyentes,  $n$  significa 2 a 6 y  $m$  significa 10 a 50. Los restos  $R_1$  pueden ser idénticos o diferentes. Ejemplos de poliéter-polioles son poli(oxitetrametilen)glicoles, poli(oxietilen)glicoles y poli(oxipropilen)glicoles o copolímeros de bloque mixtos que contienen diferentes unidades de oxitetrametileno, oxietileno y/u oxipropileno.

10 Los polilactona-polioles comprenden polioles, preferiblemente dioles, que proceden de lactonas, preferiblemente de caprolactonas. Estos productos se obtienen, por ejemplo, haciendo reaccionar una épsilon-caprolactona con un diol. Los polilactona-polioles se distinguen por repetir restos poliéster que proceden de la lactona. Estos restos moleculares repetidos pueden ser, por ejemplo, de la siguiente fórmula general:



15 en la que  $n$  es preferiblemente 4 a 6 y  $R_2$  es hidrógeno, un resto alquilo, un resto cicloalquilo o un resto alcoxi y el número total de átomos de carbono en los sustituyentes del anillo de lactona no excede de 12.

Lactonas usadas preferiblemente son las épsilon-caprolactonas, en que  $n$  presenta un valor de 4. Se prefiere en particular en la presente memoria épsilon-caprolactona no sustituida. Se pueden usar las lactonas individualmente o en combinación. Son dioles adecuados para reacción con las lactonas, por ejemplo, etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y dimetilolciclohexano.

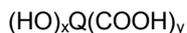
Además del componente a1), también se puede usar opcionalmente uno o más alcoholes polihídricos de bajo peso molecular, preferiblemente alcoholes difuncionales, con un peso molecular de por debajo de 500 g/mol. Ejemplos de tales compuestos son: etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, dimetilolpropano, neopentilglicol.

25 Cualquier poliisocianato orgánico deseado, preferiblemente diisocianatos, se puede usar individualmente o en combinación como componente a2) para la producción del poliuretano. Los poliisocianatos pueden ser, por ejemplo, de una naturaleza aromática, alifática y/o cicloalifática. Estos también pueden comprender diisocianatos que contienen grupos éter o éster. Ejemplos de diisocianatos adecuados son: diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de propileno, diisocianato de etileno, diisocianato de 2,3-dimetileno, 2,3-bis(8-isocianatooctil)-4-octil-5-hexilciclohexano, isocianato de 3-isocianatometil-1-metilciclohexilo y/o caproato de 2,6-diisocianatometilo.

También es posible usar isocianatos impedidos estéricamente con 4 a 25, preferiblemente 6 a 16 átomos de C, que contienen en posición alfa con respecto al grupo NCO uno o dos grupos alquilo lineales, ramificados o cíclicos con 1 a 12, preferiblemente 1 a 4 átomos de C como sustituyente en la estructura precursora. La estructura precursora puede consistir en un anillo aromático o alicíclico o en una cadena carbonada lineal o ramificada alifática con 1 a 12 átomos de C. Ejemplos de estos son: diisocianato de isofozona, bis(4-isocianatociclohexil)metano, diisocianato de 1,1,6,6-tetrametilhexametileno, diisocianato de 1,5-dibutylpentametileno, isocianato de 3-isocianatometil-1-metilciclohexilo, diisocianato de p- y m-tetrametilxilileno y/o los correspondientes homólogos hidrogenados.

40 Para obtener una aptitud suficiente para ser diluidas en agua, las resinas de poliuretano se modifican con grupos iónicos y/o grupos hidrófilos no iónicos. Esos grupos hidrófilos se pueden introducir mediante compuestos a3) de bajo peso molecular que presentan al menos uno, preferiblemente más de uno, preferiblemente en particular dos grupos reactivos con grupos isocianato y al menos un grupo iónico, grupo capaz de formar iones y/o grupo hidrófilo no iónico. Grupos capaces de formar aniones, que se pueden considerar son, por ejemplo grupos carboxilo, ácido fosfórico y ácido sulfónico. Grupos aniónicos preferidos son grupos carboxilo. Grupos capaces de formar cationes que se pueden considerar son, por ejemplo, grupos amino primarios, secundarios y terciarios o grupos onio, tales como grupos amonio cuaternario, grupos fosfonio y/o sulfonio terciario. Se prefieren grupos aniónicos o grupos capaces de formar aniones. Son grupos hidrófilos no iónicos preferidos los grupos óxido de etileno. Son grupos reactivos con isocianato adecuados en particular los grupos hidroxilo y los grupos amino primarios y/o secundarios.

50 Compuestos preferidos que se pueden considerar como componente a3)) son los que contienen grupos carboxilo e hidroxilo. Ejemplos de tales compuestos son ácidos hidroxialcanocarboxílicos de la siguiente fórmula general:



en que Q representa un resto hidrocarbonado lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de C y  $x$  e  $y$  significan cada una 1 a 3. Ejemplos de tales compuestos son ácido cítrico y ácido tartárico. Se prefieren los ácidos carboxílicos en que  $x$

= 2 e y = 1. Un grupo preferido de ácidos dihidroxialcanoicos son ácidos alfa,alfa-dimetilolalcanoicos. Se prefieren el ácido alfa,alfa-Dimetilolpropiónico y el ácido alfa,alfa-dimetilolbutírico.

Más ejemplos de ácidos dihidroxialcanoicos utilizables son: ácido dihidroxipropiónico, ácido dimetilolacético, ácido dihidroxisuccínico o ácido dihidroxibenzoico. Más compuestos utilizables como componente a3) son ácidos que contienen grupos amino, por ejemplo ácido alfa,alfa-diaminovalérico, ácido 3,4-diaminobenzoico, ácido 2,4-diaminotoluenosulfónico y ácido sulfónico de 4,4-diaminodifenil éter. Más compuestos utilizables como componente a3) son, por ejemplo, dialcoholes de poli(óxido de etileno) difuncional.

Los componentes a1), a2) y a3) se hacen reaccionar juntos de una manera convencional conocida para el experto en la materia. Los componentes se hacen reaccionar en la presente memoria en cantidades tales que se obtiene un producto de reacción con grupos isocianato o grupos hidroxilo libres. Un prepolímero de NCO-poliuretano debería presentar preferiblemente un contenido en NCO de 3,0 a 6,0%, preferiblemente en particular de 3,5 a 5,0%.

Las resinas de poliuretano así obtenidas se pueden someter aún a extensión de cadena para aumentar el peso molecular. Por ejemplo se pueden hacer reaccionar prepolímeros de poliuretano con funciones NCO con compuestos que son reactivos con respecto a grupos isocianato. Los compuestos que son reactivos con respecto a grupos isocianato son en particular compuestos con grupos hidroxilo y/o amino secundarios y/o primarios. Los prepolímeros de poliuretano con funciones OH se pueden extender de cadena por ejemplo con poliisocianatos.

Las resinas de poliuretano diluibles en agua incluyen esas resinas que están en forma modificada, por ejemplo como resinas de poliuretano (met)acriladas o resinas de poliuretano/poliurea, modificadas con silicio. Las resinas de poliuretano (met)acriladas se pueden preparar, por ejemplo, por polimerización iniciada por radicales de macromonómeros de poliuretano con grupos carboxilo y grupos vinilo laterales así como opcionalmente terminales en presencia de uno o más monómeros insaturados copolimerizables.

Para conseguir suficiente aptitud para que se diluya en agua el poliuretano se neutralizan al menos parcialmente los grupos iónicos o grupos convertibles en grupos iónicos del poliuretano. La resina de poliuretano contiene preferiblemente grupos aniónicos, por ejemplo grupos carboxilo. Los grupos aniónicos se neutralizan con bases. Ejemplos de agentes de neutralización básicos son aminas terciarias tales como: trimetilamina, trietilamina, dimetiletilamina, dimetilbutilamina, N-metil-morfolina, dimetiletanolamina, dimetilisopropanolamina y dimetilisopropilamina.

La neutralización puede transcurrir antes o después de la reacción del prepolímero de poliuretano con un extendedor de cadena. Después de la neutralización el prepolímero de poliuretano o el poliuretano final se convierte en la fase acuosa. La neutralización y conversión en la fase acuosa también pueden transcurrir, sin embargo, simultáneamente. En paralelo o además, el poliuretano puede contener grupos no iónicos hidrófilos para proporcionar suficiente aptitud para ser diluido en agua. Si están presentes grupos hidrófilos no iónicos, por ejemplo grupos óxido de etileno, se prefiere que estén presentes además de grupos iónicos, preferiblemente además de grupos aniónicos. Además de los mismos, es posible obtener aptitud para ser diluido en agua mediante emulsionantes externos.

Los poliuretanos preferidos se basan en poliéster-poliholes, policarbonato-poliholes o combinaciones de los mismos.

Los poliuretanos II) que se tienen que usar en la composición acuosa de aditivos según la invención se usan normalmente en forma de dispersiones acuosas, con un contenido en sólidos de, por ejemplo, 30 a 60% en peso, preferiblemente 35 a 45% en peso.

Se describen ejemplos de resinas de poliuretano diluibles en agua que se pueden usar en la patente de EE.UU. 5.492.961, la patente de EE.UU. 5.141.987, la patente de EE.UU. 5.556.912, la patente alemana DE-A-4115042, la patente de EE.UU. 5.635.559, la patente de EE.UU. 5.691.425, la patente alemana DE-A-4228510, la patente de EE.UU. 5.854.337, la patente de EE.UU. 4.489.135.

Las composiciones acuosas de aditivo que contienen silicato estratificado contienen además al menos un látex III) (met)acrílico acuoso.

El látex III) (met)acrílico acuoso se produce por una polimerización en emulsión preferiblemente en dos etapas, multietapas, es decir, las mezclas A y B de monómeros olefinicamente insaturados que se tienen que polimerizar por radicales libres, se polimerizan en condiciones convencionales conocidas por el experto en la materia de una polimerización por radicales libres realizada en una emulsión acuosa, es decir, usando uno o más emulsionantes y con la adición de uno o más iniciadores que son térmicamente disociables en radicales libres. Para asegurar la formación de una estructura de gel reticulada o uniforme en los productos poliméricos formados en al menos una de las etapas de la polimerización en emulsión, se usan monómeros olefinicamente poliinsaturados y se copolimerizan.

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, tales como, por ejemplo, ácido (met)acrílico, itacónico, crotónico, isocrotónico, aconítico, maleico y fumárico, semi-ésteres de ácido maleico y fumárico y ésteres carboxialquílicos de ácido (met)acrílico, por ejemplo, acrilato de beta-carboxietilo y

aductos de (met)acrilatos de hidroxialquilo con anhídridos carboxílicos, tales como, por ejemplo, éster mono-2-(met)acriloiloxietílico de ácido ftálico. Se prefiere ácido (met)acrílico.

Ejemplos de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente poliinsaturados 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. Son más ejemplos los compuestos que se pueden producir por una condensación o preferiblemente por una reacción de adición de compuestos complementarios, que en cada caso, además de uno o más dobles enlaces olefínicos, contienen uno o más grupos funcionales más 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 entre sí para los fines de una posible reacción de condensación o adición.

Ejemplos de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente poliinsaturados, producidos por una reacción de condensación son productos de reacción formados a partir de monómeros (met)acrílicos con funciones alcoxilano después de la hidrólisis con eliminación de alcohol y formación de puentes siloxano. Se forman más ejemplos de productos de reacción a partir de: (met)acrilatos de hidroxialquilo e isocianatos olefinicamente insaturados bloqueados sobre el grupo isocianato, tales como (met)acrilato de isocianatoalquilo o isocianato de m-isopropenil-alfa,alfa-dimetilbencilo con eliminación del agente bloqueante y formación de grupos uretano.

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

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 poliinsaturado, mezcla A y al menos una mezcla B también comprenden uno o más monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados adicionales. Estos pueden comprender grupos funcionales o pueden ser no funcionalizados y también se pueden usar en combinación.

Ejemplos de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados, sin grupos funcionales utilizables en la mezcla A son compuestos aromáticos monovinílicos tales como: estireno, viniltolueno; vinil éteres y ésteres vinílicos, tales como acetato de vinilo, versatato de vinilo; ésteres dialquílicos de ácido maleico, fumárico, tetrahidroftálico; pero en particular (met)acrilatos de (ciclo)alquilo, tales 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.

Ejemplos de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados, con grupos funcionales que se pueden mencionar son en particular monómeros olefinicamente insaturados con al menos un grupo hidroxilo, tales como alcohol alílico, 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 isómeros con respecto a la posición del grupo hidroxilo. Son más ejemplos mono(met)acrilato de glicerol, aductos de ácido (met)acrílico sobre monoepóxidos, tales como, por ejemplo, éster glicídico de ácido versático y aductos de (met)acrilato de glicidilo sobre ácidos monocarboxílicos tales como, por ejemplo, ácido acético o ácido propiónico.

La duración de la polimerización por emulsión (tiempo empleado para reparto de las mezclas A y B en la carga inicial acuosa más la duración de la operación de neutralización más la duración de la fase post-polimerización) es, por ejemplo, 1 a 10 horas. La temperatura de polimerización en la fase acuosa es, por ejemplo, 50 a 95°C.

Se usa el emulsionante o se usan los emulsionantes en una cantidad total convencional de, por ejemplo, 0,1 a 3,0% en peso, en relación con la suma de los pesos de las mezclas A y B y se pueden introducir inicialmente y/o añadir como constituyente de las mezclas A y B y/o añadir en paralelo para el reparto de las mezclas A y B. Ejemplos de emulsionantes utilizables son los emulsionantes catiónicos, aniónicos y no iónicos convencionales utilizables en el contexto de la polimerización por emulsión, tales como, por ejemplo, cloruro de cetiltrimetilamonio, bromuro de bencildodecildimetilamonio, dodecilsulfato de sodio, dodecibencenosulfonato de sodio, monolauril éter de polietilenglicol. Se debe tener cuidado para asegurar que no se usan emulsionantes catiónicos y aniónicos unos con otros.

El iniciador o los iniciadores que son térmicamente dissociables en radicales libres (iniciadores de radicales libres) se usan en una cantidad total convencional de, por ejemplo, 0,02 a 2% en peso, en relación con la suma de los pesos de las mezclas A y B y se añaden de manera contemporánea al reparto de las mezclas A y B. Los iniciadores de

radicales libres solubles en agua se pueden añadir como tales, como un constituyente de las mezclas A y B, pero en particular como una disolución acuosa. Una proporción de los iniciadores de radicales libres se puede introducir y/o añadir inicialmente, sin embargo, una vez completada la adición de los monómeros. Los iniciadores de radicales libres son preferiblemente solubles en agua. Ejemplos de iniciadores de radicales libres utilizables son: peróxido de hidrógeno, peroxodisulfatos tales 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 así como sistemas iniciadores redox convencionales conocidos para el experto en la materia, tales como peróxido de hidrógeno, ácido ascórbico opcionalmente en combinación con sales de metal catalíticas tales como sales de hierro, cobre o cromo.

Las mezclas A y B monoméricas que se tienen que polimerizar por radicales libres según las etapas 1) y 2) del procedimiento se reparten, es decir se añaden, como es habitual en polimerizaciones por emulsión, en una carga inicial acuosa, que ya se ha ajustado en general a la temperatura de polimerización. Las etapas 1) y 2) del procedimiento comprenden por consiguiente el reparto de las mezclas A y B y comienzan por el inicio del reparto particular. Las mezclas A y B se reparten una tras otra según las etapas 1) y 2) del procedimiento, en el que el reparto de una o más mezclas B comienza con la etapa 2) del procedimiento, pero como pronto después de la terminación de la etapa 1a) del procedimiento en la realización más preferida, es decir, como pronto una vez que se ha polimerizado al menos el 90% en peso de los monómeros de la mezcla A hasta la terminación y se ha realizado la neutralización según la etapa 1 a) del procedimiento. La extensión en que ha transcurrido la polimerización hasta la terminación se puede determinar fácilmente determinando el contenido en sólidos. El reparto de al menos una mezcla B en la carga inicial acuosa puede empezar así en el caso de la realización más preferida como pronto después del reparto del 90% de la mezcla A y la posterior adición del agente de neutralización en la etapa 1 a) del procedimiento, que corresponde al caso de una velocidad de polimerización muy alta con conversión de polimerización del 100% virtualmente instantánea. En general, sin embargo, la mezcla A se reparte inicialmente en su totalidad durante la etapa 1) del procedimiento, después de lo cual se puede añadir el agente de neutralización una vez que se ha polimerizado al menos el 90%, preferiblemente completamente, de los monómeros de la mezcla A y sólo después de eso, durante la etapa 2) del procedimiento, se reparte al menos una mezcla B.

Los grupos ácido del polímero obtenido en la etapa 1) del procedimiento y/o en la etapa 2) del procedimiento se neutralizan usando agentes neutralizantes básicos convencionales, tales como amoniaco y en particular aminas y/o aminoalcoholes tales como, por ejemplo, trietilamina, dimetilisopropilamina, dimetiletanolamina, dimetilisopropanolamina y 2-amino-2-metil-1-propanol.

Los agentes de neutralización básicos se añaden de acuerdo con un grado de neutralización de, por ejemplo, 10 a 100%. Un grado de neutralización del 100% en la presente memoria corresponde a una neutralización estequiométrica de cada grupo ácido en el polímero que surge de la mezcla A y/o B. Por ejemplo, el grado de neutralización se selecciona dependiendo del contenido en sólidos del látex de aglutinante acuoso obtenido después de la terminación del procedimiento y dependiendo también del índice de acidez de la correspondiente mezcla de monómeros. En general, se selecciona un grado bajo de neutralización en el caso de índices de acidez elevados y un contenido en sólidos elevado y viceversa.

La terminología "mezcla" usada en relación con las mezclas A y B no excluye el reparto separado de los monómeros particulares, es decir, los monómeros también se pueden repartir individualmente o como dos o más mezclas diferentes de sólo algunos de los monómeros. Se prefiere, sin embargo, para el reparto de mezclas A y B reales. Las mezclas A y B también se pueden repartir en la forma de pre-emulsiones.

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

El procedimiento de polimerización descrito anteriormente permite la producción de redes (met)acrílicas acuosas con contenido en sólidos de, por ejemplo, 30 a 60% en peso.

En lo que sigue se describirá la preparación de la realización más preferida de látex III) (met)acrílico con más detalle. 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 índice de acidez de mezcla I 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 poliinsaturado.

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 se encuentra en un intervalo que corresponde a un índice de hidroxilo de mezcla I de por debajo de 60 mg de KOH/g, en particular de 5 a 30 mg de KOH/g.

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 poliinsaturado,
- b) una proporción que corresponde a un índice de acidez de mezcla A de 10 a 100 mg de KOH/g, por

## ES 2 379 119 T3

ejemplo, de más 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

5 d) una proporción que corresponde a un índice de 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 la que los porcentajes en peso suman hasta 100% en peso.

En particular, la mezcla I puede consistir en:

10 a) 0,5 a 3% en peso de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente poliinsaturado,

b) una proporción en el intervalo de por encima de 1 a 10% en peso y que corresponde simultáneamente a un índice de acidez de mezcla I 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,

15 c) 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 simultáneamente a un índice de hidroxilo de la 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 el que los porcentajes en peso suman hasta el 100% en peso.

La descripción menciona al menos una mezcla B. Si se usa más de una mezcla B, éstas se pueden repartir simultáneamente o sucesivamente. Preferiblemente, sólo se usa una sola mezcla B, en cuyo caso el procedimiento es una polimerización en emulsión en dos etapas, en que una mezcla A se polimeriza en la etapa 1) del procedimiento y la mezcla B se polimeriza en la etapa 2) del procedimiento.

25 La preferiblemente sólo una, 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 índice de acidez 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 índice de 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 poliinsaturado. La mezcla B o las mezclas B no contienen preferiblemente ni monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados con al menos un grupo ácido ni monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados con al menos un grupo hidroxilo.

35 Ejemplos de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente poliinsaturados 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 que los descritos ya anteriormente.

40 Aparte de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente poliinsaturado y el posible, pero preferiblemente ausente, monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente insaturado con al menos un grupo ácido o con al menos un grupo hidroxilo, 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 no funcionalizados son los mismos que los descritos ya anteriormente.

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

45 a) 0,5 a 5% en peso de al menos un monómero polimerizable por radicales libres, olefinicamente poliinsaturado,

b) una proporción que corresponde a un índice de acidez de mezcla(s) B de 0 a 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,

50 c) una proporción que corresponde a un índice de 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

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 el que los porcentajes en peso suman hasta el 100% en

peso.

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

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

El uso de monómeros olefinicamente poliinsaturados en todas las etapas de la polimerización por emulsión según la realización más preferida asegura que los productos poliméricos formados en cada etapa de la polimerización por emulsión presentan una estructura reticulada o incluso de gel.

- 10 El procedimiento de polimerización descrito anteriormente permite la producción de redes (met)acrílicas acuosas con contenido en sólidos de, por ejemplo, 30 a 60% en peso.

Basándose en micrografías electrónicas de secciones de micrótopo de aprox. 90 nm de espesor de capas secas producidas a partir de las redes de aglutinantes acuosos, se demuestra que es posible establecer que las partículas de látex individuales de las redes (met)acrílicas más preferidas en general tienen la estructura de dos burbujas directamente interconectadas, comparable con el aspecto del número 8.

15

Las composiciones acuosas de aditivo que contienen silicato estratificado además contienen agua y por otra parte opcionalmente además disolventes orgánicos y/o aditivos de recubrimiento convencionales. Las composiciones acuosas de aditivo que contienen silicato estratificado contienen preferiblemente 65,0 a 91,4 % en peso de agua y opcionalmente 0,1 a 10% en peso de disolventes orgánicos, basado en la cantidad total de la composición acuosa de aditivos.

20

Los disolventes orgánicos son disolventes usados convencionalmente en técnicas de recubrimiento. Estos pueden proceder de la preparación de los aglutinantes o se añaden por separado. Ejemplos de disolventes adecuados son alcoholes monohídricos o polihídricos, por ejemplo, propanol, butanol, pentanol, hexanol; éteres o ésteres de glicol, por ejemplo, dietilenglicol dialquil éter, dipropilenglicol dialquil éter, cada uno con alquilo C1 a C6, etoxipropanol, butilglicol; glicoles, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, N-metilpirrolidona y cetonas, por ejemplo, metil etil cetona, acetona, ciclohexanona; hidrocarburos aromáticos o alifáticos, por ejemplo, tolueno, xileno o hidrocarburos C6-C12 alifáticos de cadena lineal o ramificados.

25

Los aditivos de recubrimiento convencionales que pueden estar presentes en las composiciones acuosas de aditivos que contienen silicato estratificado son en particular antiespumantes y aditivos tensioactivos.

- 30 Las composiciones acuosas de aditivos que contienen silicato estratificado pueden contener de acuerdo con esto coloides denominados protectores que, como se sabe, se pueden usar para asegurar que los silicatos estratificados se puedan incorporar fácilmente a las composiciones de recubrimiento a base de agua. Ejemplos de coloides protectores utilizables son poli(óxidos de propileno) que pueden comprender, por ejemplo, hasta 40% en peso de unidades de óxido de etileno. Los poli(óxidos de propileno) pueden presentar masas molares de, por ejemplo, 400 a 950. Ejemplos de poli(óxidos de propileno) utilizables son los productos comerciales Voranol P 400 (DOW Chemicals) y Pluriol P900 (BASF). Los coloides protectores se usan, por ejemplo, en cantidades de 1,0 a 10,0% en peso, en relación con la cantidad total de la composición acuosa de aditivos que contienen silicato estratificado.
- 35

Las composiciones acuosas de aditivos que contienen silicato estratificado también pueden contener aditivos de control de la reología adicionales, distintos de los silicatos estratificados. Los aditivos de control de la reología usados convencionalmente en recubrimientos a base de agua se pueden usar como aditivos de la reología adicionales. Son ejemplos polímeros sintéticos con grupos iónicos y/o grupos con un efecto asociativo tales como alcohol polivinílico, poli(met)acrilamida, poli(ácido (met)acrílico), anhídrido de estireno y ácido maleico o copolímeros de anhídrido de estireno y ácido maleico y sus derivados así como poliuretanos. Se pueden usar además micropartículas de polímeros reticulados, tal como se describe por ejemplo en la patente europea EP-A-38 127.

40

45 Como ya se mencionó anteriormente, las composiciones acuosas de aditivos que contienen silicato estratificado de la presente invención no se pueden usar por sí mismas como composiciones de recubrimiento a base de agua. No contienen todos los componentes necesarios en las cantidades apropiadas de una composición de recubrimiento lista para usar y en particular presentan viscosidades diferentes de las viscosidades de las composiciones de recubrimiento de primera capa en disolución acuosa normales. Presentan por ejemplo viscosidades en el intervalo de 2 - 35 mPas (medidas a una velocidad de cizallamiento de  $235 \text{ s}^{-1}$  con viscosímetro Typ RS1 de HAAKE). Pueden ser por ejemplo poco densas en agua. Preferiblemente, las composiciones acuosas de aditivos están exentas de pigmentos que imparten color y que imparten efectos y también están preferiblemente exentas de agentes de curado.

50

55 La cantidad de silicato estratificado en las composiciones acuosas de aditivos que contienen silicato estratificado y/o la cantidad de la composición acuosa de aditivos que contiene silicato estratificado en la composición de

recubrimiento a base de agua se puede elegir preferiblemente de manera que se obtenga un contenido de silicato estratificado (sólido) de 0,05 a 0,5, preferiblemente de 0,05 a 0,3 por ciento en peso, basado en la cantidad total de la composición de recubrimiento a base de agua, es decir basado en la cantidad total de la composición de recubrimiento a base de agua lista para pulverizar.

5 Las composiciones acuosas de aditivos que contienen silicato estratificado según la invención son estables en el almacenaje y se pueden almacenar sin espesamiento y gelificación, por ejemplo durante un periodo de aprox. 2 años sin ningún problema. Las composiciones acuosas de aditivos de la técnica anterior que contienen silicato estratificado no presentan esta estabilidad en el almacenamiento a largo plazo. Gelifican prematuramente. Aunque las composiciones de la técnica anterior se pueden volver a licuar por supuesto mediante agitación apropiada, su actividad reológica se pierde entonces.

10 Las composiciones acuosas de aditivos que contienen silicato estratificado se usan para la producción de composiciones de recubrimiento a base de agua que imparten color y/o que imparten efectos especiales, en particular para la producción de composiciones de recubrimiento de primera capa a base de agua que imparten color y/o que imparten efectos especiales o composiciones de recubrimiento de mano de acabado de una capa que imparten color y/o que imparten efectos especiales a base de agua en el contexto de recubrimiento de una sola capa o multicapa. Se debería considerar en la presente memoria que, que imparten color y/o que imparten efectos especiales significa que las correspondientes composiciones de recubrimiento sólo contienen pigmentos que imparten color, pigmentos que imparten efectos especiales sólo o pigmentos que imparten color y que imparten efectos especiales. Los recubrimientos producidos con estas composiciones de recubrimiento que imparten color y/o que imparten efectos especiales se desean en la presente memoria para impartir un color deseado, un efecto especial deseado o un color deseado junto con un efecto especial al sustrato que se tiene que recubrir. La presente invención también se refiere así al uso de las composiciones acuosas de aditivos para la producción de composiciones de recubrimiento a base de agua, en particular para la producción de composiciones de recubrimiento de primera capa a base de agua que imparten color y/o que imparten efectos especiales.

25 La presente invención también se refiere a un procedimiento para la producción de composiciones de recubrimiento a base de agua que contienen silicato estratificado, en particular composiciones de recubrimiento de primera capa a base de agua, en las que los silicatos estratificados se incorporan a la composición de recubrimiento a base de agua en forma de las composiciones acuosas de aditivos definidas anteriormente que contienen silicato estratificado. Las composiciones acuosas de aditivos que contienen silicato estratificado se pueden incorporar en la presente memoria en una composición de recubrimiento a base de agua acabado o en constituyentes de la misma.

30 Las composiciones acuosas de aditivos que contienen silicato estratificado se añaden preferiblemente a una composición de recubrimiento a base de agua pigmentada completamente formulada ya, en particular una composición de recubrimiento de primera capa a base de agua o composición de recubrimiento de mano de acabado de una capa a base de agua. Esto puede transcurrir, por ejemplo, por agitación manual o por agitación. La composición acuosa de aditivos que contiene silicato estratificado se incorpora preferiblemente a la composición de recubrimiento a base de agua pigmentada inmediatamente antes de la aplicación. Debido a su muy buena estabilidad en el almacenaje, la composición acuosa de aditivos que contiene silicato estratificado se puede producir como un producto semiacabado y almacenarse hasta su uso. También se puede usar así, por ejemplo, como un componente de un "sistema de mezcla de pintura", ya que se usa en particular en recubrimiento de reparación de vehículos para la producción de composiciones de recubrimiento de primera capa que imparten color y/o que imparten efectos especiales. Como es sabido, dicho sistema de mezcla de pintura se basa en un número definido de componentes de mezcla individuales que contienen pigmentos de coloración y/o de efectos especiales y opcionalmente además por ejemplo componentes aglutinantes, que se pueden mezclar como se requiera para proporcionar un recubrimiento con el color/efecto especial deseado.

45 También es posible, por supuesto, incorporar las composiciones acuosas de aditivos que contienen silicato estratificado según la invención durante la producción de una composición de recubrimiento a base de agua producida a partir de rayado. En principio, las composiciones de recubrimiento a base de agua que contienen las composiciones acuosas de aditivos también presentan una excelente estabilidad en el almacenaje de, por ejemplo, hasta seis meses.

50 Las composiciones de recubrimiento a base de agua que contienen las composiciones acuosas de aditivos contienen los constituyentes convencionales de una composición de recubrimiento de primera capa pigmentada a base de agua o composición de recubrimiento de mano de acabado de una capa: pigmentos que imparten color y/o que imparten efectos especiales, uno o más aglutinantes y agua y opcionalmente al menos uno de los siguientes constituyentes: agentes reticulantes, cargas, aditivos de recubrimiento convencionales y disolventes orgánicos.

55 Son ejemplos de aglutinantes los aglutinantes diluibles en agua, formadores de película convencionales, familiares para el experto en la materia, tales como resinas de poliéster diluibles en agua, resinas de copolímeros (met)acrílicos 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. Estos pueden ser resinas reactivas o no funcionales.

Las composiciones de recubrimiento a base de agua pueden ser autosecadas (secado de manera física), autoreticuladas o reticuladas de manera externa. De acuerdo con esto, las composiciones de recubrimiento a base de agua pueden contener agentes reticulantes, tales como, por ejemplo, poliisocianatos o aminoresinas libres o de bloque, por ejemplo, resinas de melamina. La selección de los agentes reticulantes usados opcionalmente depende del tipo de grupos reticulables en los aglutinantes y es familiar para el experto en la materia. Los agentes reticulantes se pueden usar individualmente o en combinación. La relación de mezcla de sólidos de agentes reticulantes a sólidos de aglutinantes asciende, por ejemplo, a 10:90 a 40:60, preferiblemente 20:80 a 30:70.

Las composiciones de recubrimiento a base de agua contienen pigmentos de recubrimiento convencionales, por ejemplo, pigmentos de efectos especiales (pigmentos que imparten efectos) y/o pigmentos que imparten color seleccionados de entre pigmentos blancos, coloreados y negros.

Ejemplos de pigmentos de efectos especiales son pigmentos convencionales que imparten a un recubrimiento un efecto especial, por ejemplo un color y/o un tono cambiante con la claridad dependiendo del ángulo de observación, son los pigmentos de metal. Son ejemplo de pigmentos de metal los fabricados a partir de aluminio, cobre u otros metales, pigmentos de interferencia tales como, por ejemplo, pigmentos de metal recubiertos con óxido de metal, por ejemplo, aluminio recubierto con óxido de hierro, mica recubierta tal como, por ejemplo, mica recubierta con dióxido de titanio, pigmentos que producen un efecto de grafito, óxido de hierro en forma de escamas, pigmentos de cristales líquidos, pigmentos de óxido de aluminio recubierto, pigmentos de dióxido de silicio recubierto. Ejemplos de pigmentos blancos, coloreados y negros son los pigmentos inorgánicos u orgánicos convencionales conocidos para el experto en la materia, tales como, por ejemplo, pigmentos de dióxido de titanio, óxido de hierro, negro de carbón, pigmentos azo, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de pirrolopirrol, pigmentos de perileno.

Las composiciones de recubrimiento a base de agua pueden contener aditivos de recubrimiento convencionales en cantidades convencionales, por ejemplo, de 0,1 a 5% en peso, en relación con el contenido en sólidos de las mismas. Son ejemplos agentes neutralizantes, antiespumantes, agentes humectantes, activadores de la adhesión, catalizadores, agentes de igualación, agentes anticráter, espesantes y estabilizantes a la luz.

Las composiciones de recubrimiento a base de agua pueden contener disolventes de recubrimiento convencionales, por ejemplo, en una proporción de preferiblemente menor que 20% en peso, en particular preferiblemente menor que 15 % en peso. Estos son disolventes de recubrimiento convencionales, que pueden proceder, por ejemplo, de la producción de los aglutinantes o se añaden por separado. Ejemplos de tales disolventes son los ya mencionados anteriormente en la descripción de las composiciones que contienen silicato estratificado.

Las composiciones de recubrimiento a base de agua presentan un contenido en sólidos de, por ejemplo, 10 a 45 % en peso, preferiblemente de 15 a 35 % en peso. La relación en peso de contenido en pigmento al contenido en sólidos de resina es, por ejemplo, de 0,05 :1 a 2:1. Para composiciones de recubrimiento de primera capa a base de agua de efectos especiales es preferiblemente 0,06:1 a 0,6:1 y para composiciones de recubrimiento de primera capa a base de agua de color liso (un solo tono) es preferiblemente mayor, por ejemplo, 0,06:1 a 2:1, en cada caso en relación con el peso de sólidos.

Las composiciones de recubrimiento a base de agua presentan por ejemplo viscosidades en el intervalo de 50 a 300 mPas (medidas a una velocidad de cizallamiento de  $235 \text{ s}^{-1}$  con viscosímetro Typ RS1 de HAAKE). Estas composiciones de recubrimiento poco viscosas se pueden filtrar y aplicar fácilmente comparado con composiciones de recubrimiento muy viscosas.

Las composiciones de recubrimiento a base de agua se pueden usar para la producción de una capa de recubrimiento superior de una sola etapa que imparte color y/o efectos especiales dentro de un recubrimiento de una capa o multicapa o preferiblemente para la producción de la capa de recubrimiento que imparte color- y/o efectos especiales dentro de un recubrimiento de dos capas de primera mano/capa transparente. Las composiciones de recubrimiento de base en disolución acuosa o las composiciones de recubrimiento superior de una sola etapa se pueden aplicar por métodos convencionales. Se aplican preferiblemente por pulverización a un espesor de película seca de, por ejemplo, 8 a 40  $\mu\text{m}$ ; para primeras capas en disolución acuosa de efectos especiales el espesor de película seca es, por ejemplo, 8 a 25  $\mu\text{m}$ , mientras que para primeras capas en disolución acuosa de color liso es preferiblemente mayor, por ejemplo, 10 a 40  $\mu\text{m}$ . En el caso de recubrimiento de dos capas de primera capa/capa transparente, la aplicación transcurre preferiblemente por el procedimiento húmedo sobre húmedo, es decir, después de una fase de vaporización instantánea, por ejemplo, a 20 a 80°C, las capas de primera capa a base de agua se recubren con una capa transparente a un espesor de película seca de preferiblemente 30 a 60  $\mu\text{m}$  y se secan o reticulan junto con la última a temperaturas de, por ejemplo, 20 a 150°C. Las condiciones de secado se determinan por el sistema de capa transparente usado. Las temperaturas de 20 a 80°C se prefieren, por ejemplo, para fines de reparación, por ejemplo en recubrimiento de vehículos. Para los fines de recubrimiento de producción en masa, por ejemplo en recubrimiento de vehículos, las temperaturas de por encima de 100°C, por ejemplo, de por encima de 110°C, son preferidas.

Todas las capas transparentes conocidas son adecuadas en principio como la capa transparente. Capas transparentes utilizables son en la presente memoria las capas transparentes de un componente (1 envase) o dos

componentes (2 envases) que contienen ambos disolventes, capas transparentes de 1 envase o 2 envases diluibles en agua, capas transparentes en polvo o suspensiones de capa transparente en polvo acuosas.

Los recubrimientos multicapa producidos de esta manera se pueden aplicar sobre diversos tipos de sustratos. Los sustratos son en general de metal o de plásticos. Estos con frecuencia son recubiertos previamente, es decir, se pueden proporcionar por ejemplo sustratos de plástico con una imprimación de plásticos, los sustratos metálicos pueden presentar una capa de imprimación o una imprimación aplicada de manera electroforética y opcionalmente adicionalmente una o más capas de recubrimiento adicionales, tales como, por ejemplo, una capa de subcapa de imprimación (capa de relleno). Estas capas se curan en general.

Las composiciones de recubrimiento a base de agua según la invención son adecuadas para recubrimiento del automóvil e industrial. En el sector del recubrimiento del automóvil, las composiciones de recubrimiento se pueden usar tanto para recubrimiento de automóviles OEM (Fabricación de Equipo Original, por sus siglas en inglés) y para reacabado del automóvil y partes del automóvil (reacabado de carrocerías de vehículos y partes de las mismas). Se usan temperaturas de estufas u hornos de 80°C a 140°C, por ejemplo, preferiblemente de 110°C a 130°C, para recubrimiento del automóvil original. Las temperaturas de curado de 20°C a 80°C, por ejemplo, en particular de 40°C a 60°C se usan para reacabado de automóviles. Las composiciones de recubrimiento también se pueden usar en el recubrimiento de vehículos grandes, tales como, camiones, autobuses y vagones ferroviarios. En el último caso se usan preferiblemente temperaturas de curado de 20°C a 80°C.

Composiciones de recubrimiento a base de agua, en particular composiciones de recubrimiento de primera capa a base de agua, que contienen las composiciones acuosas de aditivos según la invención que contienen silicato estratificado presentan muy buena estabilidad en el almacenaje y excelentes características de aplicación de pulverización. Se pueden filtrar sin problemas, que es en particular de gran importancia en recubrimiento de reparación de vehículos, puesto que los recubrimientos de acabado producidos a partir de diversos componentes, por ejemplo en una tienda de pinturas, están sometidos a filtración sin presión antes de su aplicación, para, por ejemplo, evitar los defectos superficiales causados por partículas excesivamente gruesas que quedan en el recubrimiento.

Las composiciones de recubrimiento a base de agua que contienen las composiciones acuosas de aditivos que contienen silicato estratificado presentan el comportamiento reológico esperado. Son poco viscosas en el estado listo para pulverizar y resisten al corrimiento después de su aplicación. Pueden presentar muy buena alineación de pigmentos de efectos especiales que forman escamas y así muy buen desarrollo del efecto especial y el efecto de batido, tanto en composiciones de recubrimiento a base de agua pigmentadas con pigmentos de aluminio como en las pigmentadas con pigmentos nacarados. Gracias al uso de las composiciones acuosas de aditivos que contienen silicato estratificado, se consigue en general buena humectación del sustrato por la correspondiente composición de recubrimiento a base de agua. Los defectos superficiales, tales como huecos o cráteres, se pueden evitar así.

Las composiciones de recubrimiento a base de agua según la invención presentan por otra parte la ventaja de que se pueden aplicar sin problema usando dos pases de pulverizaciones húmedo sobre húmedo, es decir, sin secado intermedio entre los pases de pulverizaciones individuales, al tiempo que se obtiene un excelente efecto especial metálico. Sin la adición de las composiciones acuosas de aditivos que contienen silicato estratificado, sólo se puede conseguir comparablemente buen desarrollo del efecto especial con secado intermedio, que hace el procedimiento de aplicación menos eficaz en conjunto.

La invención se describirá además con referencia a los siguientes Ejemplos. Todas las partes y los porcentajes son sobre una base en peso a menos que se indique de otro modo.

## **Ejemplos**

### Ejemplo 1

#### Preparación de una resina de poliuretano diluible en agua (componente II)

Se añadieron 753 g de Desmophen C1200 de Bayer (policarbonato-diol), 69,7 g de ácido dimetilolpropiónico, 44,7 g de trietilamina y 274 g de acetona a un reactor y se calentó a 40°C. Se añadieron 344 g de diisocianato de isoforona y se llevó a cabo la reacción a 50°C hasta que el índice de NCO fue constante. Después se añadieron 1.720 g de agua desionizada al reactor con agitación vigorosa e inmediatamente después se añadió una disolución de 31 g de etilendiamina en 280 g de agua. La acetona se retiró de la dispersión por destilación a vacío. Se obtuvo una dispersión acuosa blanquecina, poco densa.

Contenido en sólidos: 35% en peso

Índice de acidez: 25 mg de KOH/g de sólidos

### Ejemplo 2

#### Preparación de un látex (met)acrílico acuoso (componente III)

Se cargaron en un reactor 688 partes en peso de agua desionizada y 16 partes en peso de Rhodapex EST30 (tensioactivo aniónico disponible de Rhodia). Se calentó la carga de agua y tensioactivo a 80°C en una atmósfera inerte y se mantuvo a esa temperatura durante toda la reacción. Una primera emulsión de monómeros agitada de 316,5 partes en peso de acrilato de butilo, 316,5 partes en peso de metacrilato de metilo, 35,6 partes en peso de acrilato de hidroxietilo, 35,6 partes en peso de ácido metacrílico, 7,14 partes en peso de metacrilato de alilo, 348,8 partes en peso de agua desionizada, 44,8 partes en peso de Rhodapex EST30 y 3,2 partes en peso de persulfato de amonio se añadió lentamente a la carga del reactor. Después de que toda la primera emulsión de monómeros estuviera dentro, se añadieron unas 100,8 partes en peso adicionales de agua desionizada como un enjuague. El contenido del reactor se mantuvo durante una hora adicional, durante la cual se preparó una segunda emulsión de monómeros agitada de 377,4 partes en peso de metacrilato de metilo, 327,3 partes en peso de acrilato de butilo, 7,14 partes en peso de metacrilato de alilo, 378 partes en peso de agua desionizada, 15,2 partes en peso de Rhodapex EST30 y 1,12 partes en peso de persulfato de amonio y, por separado, una disolución de 12,9 partes en peso de aminometilpropanol en 98 partes en peso de agua desionizada. La disolución de aminometilpropanol se añadió lentamente a la mezcla de reacción y después, se añadió lentamente la segunda emulsión de monómeros a la mezcla de reacción. Después de que hubo terminado la adición, se añadieron como un enjuague 70 partes en peso de agua desionizada. Se mantuvo la emulsión de la reacción durante al menos una hora adicional. Después se enfrió la emulsión a menos de 40°C.

Sólidos: 45% en peso

Índice de hidroxilo: 12 mg de KOH/g de sólidos

Índice de acidez: 16,5 mg de KOH/g de sólidos

### Ejemplo 3

#### Preparación de una composición A acuosa de aditivos que contiene silicato estratificado (Componente I según la invención)

Se ha preparado una composición acuosa de aditivos mezclando juntos los siguientes componentes:

Mezcla 1: se han mezclado 34,1 partes en peso de agua desionizada con 1,1 partes en peso de silicato estratificado (Laponite RD). Se han añadido 4,1 partes en peso de un poli(óxido de propileno) (Voranol P400).

Mezcla 2: Se han mezclado por separado 14,6 partes en peso de agua desionizada con 10,7 partes en peso de látex (met)acrílico preparado en el ejemplo 2.

Se ha mezclado Mezcla 1 con Mezcla 2.

Se han añadido 11,8 partes en peso de agua desionizada, 20,6 partes en peso de la resina de poliuretano preparada en el ejemplo 1 y 3,0 partes en peso de N-Pentanol.

La relación en peso de poliuretano (sólido) a látex (met)acrílico (sólido): 60 a 40

### Ejemplo 4

#### Preparación de una composición B acuosa de aditivos que contiene silicato estratificado (componente I según la invención)

Se ha preparado una composición acuosa de aditivos mezclando juntos los siguientes componentes:

Mezcla 1: según el Ejemplo 3

Mezcla 2: Se han mezclado por separado 14,6 partes en peso de agua desionizada con 16,0 partes en peso de látex (met)acrílico preparado en el ejemplo 2.

Se ha mezclado Mezcla 1 con Mezcla 2.

Se han añadido 13,4 partes en peso de agua desionizada, 13,7 partes en peso de la resina de poliuretano preparada en el ejemplo 1 y 3,0 partes en peso de N-Pentanol.

La relación en peso de poliuretano (sólido) a látex (met)acrílico (sólido): 40 a 60

### Ejemplo 5 (ejemplo comparativo)

#### Preparación de una composición C acuosa de aditivos que contiene silicato estratificado comparativa (sin látex (met)acrílico)

Se ha preparado una composición acuosa de aditivos mezclando juntos los siguientes componentes:

Mezcla 1: según el Ejemplo 3.

Se ha añadido Mezcla 1 a 22,9 partes en peso de agua desionizada.

Se han añadido después 34,8 partes en peso de la resina de poliuretano preparada en el ejemplo 1 y 3,0 partes en peso de N-Pentanol.

5 Ejemplo 6 (ejemplo comparativo)

Preparación de una composición D acuosa de aditivos que contiene silicato estratificado comparativa (sin resina de poliuretano)

Se ha preparado una composición acuosa de aditivos mezclando juntos los siguientes componentes:

Mezcla 1: según el Ejemplo 3.

10 Mezcla 2: Se han mezclado por separado 14,6 partes en peso de agua desionizada con 26,7 partes en peso del látex (met)acrílico preparado en el ejemplo 2.

Se ha añadido Mezcla 1 a Mezcla 2.

Se han añadido después 16,4 partes en peso de agua desionizada y 3,0 partes en peso de N-Pentanol.

Ejemplos de Pinturas

15 Preparación de composiciones de recubrimiento de primera capa metálica de plata acuosa

Se ha usado una dispersión 1 de poliuretano acuosa según la patente de EE.UU. 5.556.912, ejemplo preparativo 1, dispersión A de poliuretano (basada en una resina de poliuretano (met)acrilada) y una dispersión 2 acuosa de poliuretano según la patente alemana DE-A-43 44 063, ejemplo preparativo 2, dispersión B de poliuretano (basada en un prepolímero de poliuretano con funciones OH que es extendida de cadena con diisocianato), para preparar las composiciones de recubrimiento de primera capa acuosas.

20 Se ha preparado una composición de recubrimiento de primera capa acuosa mezclando juntos los siguientes componentes:

Mezcla 1: Se han mezclado los siguientes componentes:

3,7 partes en peso de butilglicol

25 3,3 partes en peso de n-butanol

0,3 partes en peso de N-metilpirrolidona

0,3 partes en peso de un agente humectante y dispersante comercialmente disponible (Additol XL 250, Grupo UCB)

4,6 partes en peso de una pasta de aluminio pasivado comercialmente disponible (Eckart)

30 Mezcla 2: Se han mezclado los siguientes componentes:

26,8 partes en peso de una dispersión 1 de poliuretano (35% de sólidos)

13,0 partes en peso de una dispersión 2 de poliuretano (35% de sólidos)

44,0 partes en peso de agua d.

1,7 partes en peso de una disolución al 10% de N,N,-dimetiletanolamina

35 2,3 partes en peso de un espesante comercialmente disponible (Viskalex HV30, Ciba)

Se ha mezclado Mezcla 1 en Mezcla 2 para obtener la composición de recubrimiento de primera capa metálica de plata, acuosa.

La composición de recubrimiento de primera capa acuosa así obtenida se ha mezclado cada una con las composiciones acuosas de aditivos, A, B, C y D, para obtener composiciones de recubrimiento que contienen la composición acuosa de aditivos que contiene silicato estratificado.

40 Pintura A: Se han mezclado 100 partes en peso de composición de recubrimiento de primera capa acuosa con 20 partes en peso de composición acuosa de aditivos A (según la invención)

Pintura B: Se han mezclado 100 partes en peso de composición de recubrimiento de primera capa acuosa con 20 partes en peso de composición acuosa de aditivos B (según la invención).

Pintura C: Se han mezclado 100 partes en peso de composición de recubrimiento de primera capa acuosa con 20 partes en peso de composición acuosa de aditivos C (comparación).

5 Pintura D: Se han mezclado 100 partes en peso de composición de recubrimiento de primera capa acuosa con 20 partes en peso de composición acuosa de aditivos D (comparación).

Aplicación de Pinturas A, B, C y D

10 Se aplicó una subcapa de imprimación de dos componentes a base de disolvente comercialmente disponible (reticulación de isocianato) (Standox® 2K-Nonstop-Füllprimer, Standox® 2K-Härter) a placas de acero recubiertas mediante recubrimiento por electrodeposición catiónica en espesores de película seca de aproximadamente 60 µm, se curaron durante 3 minutos a 60°C y se pulió con posterioridad. Cada una de las pinturas A, B, C y D se aplicó en dos pases de pulverizaciones húmedo sobre húmedo (sin una fase de vaporización instantánea intermedia entre los dos pases de pulverizaciones) a la capa de subcapa de imprimación así obtenida en un espesor de primera capa de película seca total de aproximadamente 12 µm.

15 Las capas de recubrimiento de base a base de agua así obtenidas se recubrieron cada una con posterioridad durante un tiempo de vaporización instantánea de aproximadamente 20 minutos con una capa transparente a base de disolvente de dos componentes comercialmente disponible (reticulación de isocianato) (Standocryl® 2K HS-Klarlack, Standox® 2K HS-Härter, largo). Después de un tiempo de vaporización instantánea de 10 minutos, se curó el recubrimiento durante 30 minutos a 60°C.

20 Resultados

Los resultados tecnológicos de los recubrimientos preparados con las pinturas A, B, C y D se muestran en la Tabla a continuación. Para comparación se ha medido la viscosidad de las composiciones acuosas de aditivos, A, B, C y D, y la viscosidad en el estado listo para pulverizar así como se han determinado los otros parámetros técnicos para la pintura sin la composición acuosa de aditivos.

25 Tabla:

	<b>Pintura A</b> según la invención	<b>Pintura B</b> según la invención	<b>Pintura C</b> ejemplo comparativo	<b>Pintura D</b> ejemplo comparativo	Pintura sin composición acuosa de aditivos
Viscosidad* a 235 s-1 de composición acuosa de aditivos sólo	24,4 mPas	32,4 mPas	38,0 mPas	32,3 mPas	
Viscosidad** de composición acuosa de aditivos sólo	144 mPas	664 mPas	152 mPas	1.272 mPas	
Viscosidad** de pintura lista para pulverización	720 mPas	848 mPas	544 mPas	2.636 mPas	1.240 mPas
Filtrabilidad	88%	87%	89%	17%	91%
Índice de Batido	12,6	13,0	10,9	12,7	8,9
Pulverizabilidad	8	8	7	3	8
Humectación sustrato / calidad superficie	8	9	6	7	6

	<b>Pintura A</b> según la invención	<b>Pintura B</b> según la invención	<b>Pintura C</b> ejemplo comparativo	<b>Pintura D</b> ejemplo comparativo	Pintura sin composición acuosa de aditivos
Reducción de viscosidad de pulverización (comparado con pintura sin composición acuosa de aditivos)	menos 520 mPas	menos 392 mPas	menos 696 mPas	más 1.396 mPas	
<p>* Viscosidad medida con viscosímetro Typ RS1 de HAAKE</p> <p>** Viscosidad medida con viscosímetro Brookfield a 0,5 rad/s (5 rpm)</p> <p>***Composición de recubrimiento de primera capa metálica de plata como se preparó anteriormente sin composición acuosa de aditivos</p>					

5 Como se puede ver en la Tabla filtrabilidad, pulverizabilidad, viscosidad en el estado listo para pulverizar, el índice de batido así como la calidad de la superficie de las pinturas A y B según la invención son superiores a las de las pinturas comparativas C y D. En particular, la pintura C aunque tiene una filtrabilidad y viscosidad aceptables muestra un índice de batido completamente insuficiente así como peor pulverizabilidad y calidad de superficie. También, la pintura D aunque tiene un índice de batido aceptable muestra filtrabilidad, viscosidad y pulverizabilidad completamente insuficientes así como peor calidad de superficie.

Métodos:

1. Filtración

10 La filtración de una composición de recubrimiento es una etapa del procedimiento aplicada en general en una franquicia de tiendas dedicadas a la venta de productos de cosmética e higiene personal, previamente al procedimiento de aplicación. Por lo tanto, se usan filtros de papel o pistolas con filtros incluidos para un solo uso (por ejemplo SATA® RPS™) ambos con un tamaño de malla nominal de aproximadamente 125 µm a 190 µm (nominal).

Aunque el procedimiento de filtración es importante, debería terminar casi instantáneamente después de cargar el filtro de papel y la pistola rociadora, respectivamente.

15 Se usa un sistema de pistola especial con filtro incluido, por supuesto no debería retrasar el flujo de fluido.

La filtrabilidad de la composición de recubrimiento se mide por determinación de la cantidad de composición de recubrimiento que pasa un filtro de papel de 125 µm en 30 s. la cantidad inicial de pintura para cargar el filtro es siempre 240 g en aproximadamente 1-3 s. El resultado se expresa en porcentaje.

2. Efecto metálico: Determinación y Definición de Índice de Batido

20 El Índice de Batido de cada recubrimiento resultante se ha determinado como parámetro para estimar la bondad del efecto de batido metálico. Por lo tanto, los paneles recubiertos se han medido con un fotospectrómetro y el índice de batido se ha calculado según la siguiente descripción:

25 El Índice de Batido es la medida del cambio en la reflectancia de un color metálico a medida que rota por el intervalo de ángulos de visualización. Un Índice de Batido de 0 indica un color liso, aunque un color de primera capa/capa transparente, metálico o nacarado, de tono cambiante muy alto puede presentar un índice de batido de 15-17.

La intensidad de la luz (reflectancia) L\* se ha medido a diferentes ángulos de visualización (15°, 45°, 110°) usando un espectrofotómetro tipo MA64-B de X-rite. El Índice de Batido se ha calculado a partir de la intensidad de la luz L\* según la siguiente fórmula (Alman):

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

30

3. Pulverizabilidad

La pulverizabilidad es la percepción de la facilidad con se puede aplicar la pintura con un rociador en un panel de un tamaño de 1x1 m. se considera la bondad en una escala de 1 a 10, así 1 representa totalmente inaceptable y 10 perfecta.

5 4. Humectabilidad del sustrato y calidad de la superficie

La humectabilidad del sustrato con frecuencia influye en la calidad de la superficie. Mientras una buena humectación puede mejorar la calidad de la superficie, sin embargo, una humectabilidad deficiente puede dar como resultado defectos superficiales como hoyuelos o deficiente igualación. La bondad (nivel de realización) se considera en una escala de 1 a 10, así 1 representa totalmente inaceptable y 10 perfecta.

10 5. Reología: Reducción de viscosidad de pulverización y comportamiento pseudo-plástico

Una composición de recubrimiento poco viscosa se puede filtrar y aplicar con más facilidad comparado con una composición de recubrimiento muy viscosa. También una composición de recubrimiento con comportamiento pseudo-plástico alto contribuye a mejor pulverizabilidad. Se prefiere tener tanto una viscosidad baja en general como una reología de pseudo-plástico casi sin límite de elasticidad que conduzca a una viscosidad muy baja con altas velocidades de cizallamiento. Las viscosidades de las pinturas A, B, C y D se han medido en el estado listo para pulverizar.

15

**REIVINDICACIONES**

1. Composición acuosa de aditivos para la producción de composiciones de recubrimiento a base de agua que comprende:

I) al menos un silicato estratificado

5 II) al menos una resina de poliuretano diluible en agua y

III) al menos un látex (met)acrílico acuoso, en la que el látex (met)acrílico acuoso se prepara por polimerización por emulsión multietapa en la fase acuosa, comprendiendo las etapas:

10 1) polimerización por radicales libres de una mezcla A de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados, que comprenden opcionalmente al menos un monómero con al menos un grupo ácido y al menos un monómero olefinicamente poliinsaturado, en la fase acuosa,

2) polimerización por radicales libres de al menos una mezcla B de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados, que comprende opcionalmente al menos un monómero con al menos un grupo ácido y al menos un monómero olefinicamente poliinsaturado, en presencia del producto obtenido en etapa 1) del procedimiento,

15 en la que la relación en peso de mezcla A a al menos una mezcla B es de 15:85 a 85:15 y en la que la mezcla A o al menos una mezcla B o tanto la mezcla A como al menos una mezcla B comprenden al menos un monómero con al menos un grupo ácido y en la que la mezcla A o al menos una mezcla B o tanto mezcla A como al menos la mezcla B comprenden al menos un monómero olefinicamente poliinsaturado, en la que al menos una resina II de poliuretano diluible en agua y al menos un látex III (met)acrílico acuoso están presentes en una relación en peso de poliuretano a látex (met)acrílico de 1: 9 a 9: 1, en la que la relación en peso está basada en sólidos de resina y en la que la composición acuosa de aditivos contiene 65,0 a 91,4% en peso de agua, basado en la cantidad total de la composición acuosa de aditivos.

20

2. La composición acuosa de aditivos según la reivindicación 1, que comprende:

I) al menos un silicato estratificado

25 II) al menos una resina de poliuretano diluible en agua y

III) al menos un látex (met)acrílico acuoso, en la que el látex (met)acrílico acuoso se prepara por polimerización en emulsión multietapa en la fase acuosa, comprendiendo las etapas:

30 1) polimerización por radicales libres de una mezcla A de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados, que comprende al menos un monómero con al menos un grupo ácido en una proporción que corresponde a un índice de acidez de mezcla A de 10 a 100 mg de KOH/g y que comprende opcionalmente al menos un monómero olefinicamente poliinsaturado, en la fase acuosa,

35 2) polimerización por radicales libres de al menos una mezcla B de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados, que comprende al menos un monómero con al menos un grupo ácido en una proporción que corresponde a un índice de acidez de mezcla B o cada una de las mezclas B de 0 a por debajo de 5 mg de KOH/g y que comprende opcionalmente al menos un monómero olefinicamente poliinsaturado, en presencia del producto obtenido en la etapa 2) del procedimiento,

40 en la que la relación en peso de mezcla A a al menos una mezcla B es de 15:85 a 85:15 y en la que mezcla A o al menos una mezcla B o tanto mezcla A como al menos una mezcla B comprenden al menos un monómero olefinicamente poliinsaturado.

3. La composición acuosa de aditivos según la reivindicación 2, que comprende:

I) al menos un silicato estratificado

45 II) al menos una resina de poliuretano diluible en agua y

III) al menos un látex (met)acrílico acuoso, en la que el látex (met)acrílico acuoso se prepara por polimerización en emulsión multietapa en la fase acuosa, comprendiendo las etapas sucesivas:

50 1) polimerización por radicales libres de una mezcla A de monómeros polimerizables por radicales libres, olefinicamente insaturados, que comprende al menos un monómero con al menos un grupo ácido en una proporción que corresponde a un índice de acidez de mezcla A de 10 a 100 mg de KOH/g y 0,5 a 5% en peso de al menos un monómero olefinicamente poliinsaturado, en la fase

acuosa,

1a) neutralización de grupos ácidos del polímero formado en la etapa 1) del procedimiento y

2) polimerización por radicales libres de al menos una mezcla B de monómeros polimerizables por radicales libres, olefínicamente insaturados, que comprende al menos un monómero con al menos un grupo ácido en una proporción que corresponde a un índice de acidez de mezcla B o cada una de las mezclas B de 0 a por debajo de 5 mg de KOH/g, al menos un monómero con al menos un grupo hidroxilo en una proporción que corresponde a un índice de hidroxilo de mezcla B o cada una de las mezclas B de 0 a por debajo de 5 mg de KOH/g y al menos un monómero olefínicamente poliinsaturado en una proporción de 0,5 a 5% en peso, en relación con mezcla B o cada una de las mezclas B, en presencia del producto obtenido en la etapa 1a) del procedimiento,

en la que la relación en peso de mezcla A a al menos una mezcla B es de 15:85 a 85:15 y en la que la neutralización no empieza en la etapa 1a) del procedimiento hasta que se han polimerizado hasta la terminación al menos el 90% en peso de los monómeros de la mezcla A.

4. La composición acuosa de aditivos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que al menos una resina II de poliuretano diluible en agua y al menos un látex III (met)acrílico acuoso están presentes en una relación en peso de poliuretano a látex (met)acrílico de 1:5 a 4:1, en la que la relación en peso está basada en sólidos de resina.

5. La composición acuosa de aditivos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la composición acuosa de aditivos comprende 0,1 a 5,0% en peso de al menos un silicato I) estratificado y 3,0 a 30,0% en peso de al menos una resina II) de poliuretano diluible en agua y al menos un látex III (met)acrílico acuoso, en la que el % en peso es en relación con la cantidad total de la composición acuosa de aditivos y el % en peso de poliuretano II) y látex III) (met)acrílico se basa en sólidos de resina.

6. La composición acuosa de aditivos según la reivindicación 5, en la que la composición acuosa de aditivos comprende 0,1 a 2,5% en peso de al menos un silicato I) estratificado y 8,0 a 15,0% en peso de al menos una resina II) de poliuretano diluible en agua y al menos un látex III (met)acrílico acuoso, en la que el % en peso es en relación con la cantidad total de la composición acuosa de aditivos y el % en peso de poliuretano II) y látex III) (met)acrílico se basa en sólidos de resina.

7. Uso de la composición de aditivos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, para la producción de composiciones de recubrimiento a base de agua.

8. Composición de recubrimiento a base de agua que comprende la composición acuosa de aditivos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

9. Composición de recubrimiento a base de agua según la reivindicación 8, que comprende 0,05 a 0,5% en peso del silicato estratificado, basado en la cantidad total de la composición de recubrimiento a base de agua.

10. Composición de recubrimiento a base de agua según la reivindicación 8 ó 9, en la que la composición de recubrimiento a base de agua es una composición de recubrimiento de primera capa que comprende pigmentos que imparten efectos y/o que imparten color.

11. Procedimiento para la producción de composición de recubrimiento a base de agua que contiene silicatos estratificados, en el que los silicatos estratificados se incorporan a la composición de recubrimiento a base de agua en forma de la composición acuosa de aditivos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.