

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 750**

51 Int. Cl.:

C09D 133/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2010 E 10798037 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2013 EP 2513240**

54 Título: **Masas de revestimiento de uno/dos componentes que contienen dispersiones poliméricas así como procedimiento para su preparación y su uso en la protección contra la corrosión**

30 Prioridad:

18.12.2009 EP 09179971

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

20.01.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**ELIZALDE, OIHANA;
AMTHOR, STEPHAN y
HARTIG, JENS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 438 750 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

Masas de revestimiento de uno/dos componentes que contienen dispersiones poliméricas así como procedimiento para su preparación y su uso en la protección contra la corrosión

5 La presente invención se refiere a masas de revestimiento que contienen dispersiones de polímeros obtenidos en varias etapas, a procedimientos para su preparación y a su uso en la protección contra la corrosión.

El documento US 3957711 describe polímeros de una etapa con un (met)acrilato de hidroxialquilo como coloide protector que se prepara *in situ* y va seguido de la polimerización de otros monómeros.

10 El documento US 7317056 describe polímeros preparados en dos etapas para adhesivos sensibles a presión, en cuya primera etapa se polimeriza una parte elevada de ácido acrílico y acrilatos de hidroxialquilo. Los del procedimiento descrito allí muestran una elevada viscosidad, lo que hace necesaria una disminución de la proporción de sólidos en la dispersión terminada.

15 E. P. Pedraza, M. D. Soucek, Polymer (2005), 46(24), 11174-85 describen látex de polímeros de núcleo-envuelta, cuyo núcleo está constituido por (met)acrilatos y metacrilato de hidroxietilo y su envuelta por (met)acrilatos y ácido metacrílico. La polimerización proporciona partículas grandes con un tamaño de partícula promedio de más de 300 nm y una distribución de tamaño de partícula en parte bimodal.

Es desventajoso que, de acuerdo con la enseñanza de ese documento, sea necesaria una proporción elevada de más del 4 % de emulsionantes con respecto a la suma de los monómeros empleados.

20 G. Teng, M. D. Soucek, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, vol. 40, 4256-4265 (2002) describen látex de polímeros de núcleo-envuelta, cuyos núcleos y envueltas están constituidos, respectivamente, por (met)acrilatos o por (met)acrilatos y metacrilato de hidroxietilo. La polimerización proporciona partículas grandes con un tamaño de partícula promedio de más de 250 nm. En este caso también es desventajoso que, de acuerdo con la enseñanza de ese documento, sea necesaria una proporción elevada de más del 4 % de emulsionantes con respecto a la suma de los monómeros empleados.

25 El documento EP 1602701 A1 describe la polimerización de monómeros en presencia de un coloide protector que se prepara a partir de determinados monómeros hidrófobos e hidrófilos. Es desventajoso que, de acuerdo con la enseñanza de ese documento, se emplee una proporción elevada del más del 40 % de monómeros hidrófilos para la polimerización, lo que conduce a polímeros con una estabilidad en agua únicamente escasa.

30 El documento WO 00/5276 describe polímeros preparados en dos etapas, en cuya primera etapa se polimeriza una parte elevada de ácido acrílico. Los producidos según el procedimiento descrito allí muestran una alta viscosidad, lo que hace necesaria una disminución de la proporción de sólidos en la dispersión terminada.

El objetivo de la presente invención era poner a disposición dispersiones poliméricas para masas de revestimiento que, en la preparación, en la medida de lo posible no necesitaran emulsionante o solamente una cantidad reducida, que mostrasen una viscosidad disminuida y que condujesen a revestimientos con una estabilidad en agua mejorada.

35 El objetivo se alcanzó mediante una masa de revestimiento que contenía al menos una dispersión polimérica obtenible mediante polimerización en emulsión al menos en dos etapas de

en una primera etapa, reacción

(A1) de al menos un éster de alquilo de ácido (met)acrílico,

(B1) opcionalmente al menos un compuesto vinilaromático con hasta 20 átomos de C,

40 (C1) al menos un met(acrilato) de hidroxialquilo,

(D1) opcionalmente al menos un compuesto polimerizable de forma radicalica seleccionado del grupo compuesto de nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C y éteres de vinilo de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C,

45 (E1) opcionalmente al menos un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado,

(F1) opcionalmente al menos un reticulante,

(G1) opcionalmente al menos un compuesto seleccionado del grupo compuesto de éster de 2-(2-oxoimidazolidin-1-il)-etilo de ácido (met)acrílico ((met)acrilato de ureidoetilo), acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de acetoacetoxipropilo, metacrilato de acetoacetoxibutilo, metacrilato de 2-(acetoacetoxi)etilo, diacetonaacrilamida (DAAM) y diacetonaacrilamida,

50 (H1) opcionalmente al menos un compuesto con un grupo (met)acrilato y uno epoxi y

(I1) opcionalmente al menos una amida de ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado,

en presencia de al menos un iniciador y, opcionalmente, en presencia de al menos un emulsionante así como, opcionalmente, en presencia de al menos un regulador, con la condición de que el copolímero obtenido de la primera etapa presente

- un índice de acidez de no más de 10 mg KOH/g de polímero,
- un índice de hidroxilo de 2 a 100 mg KOH/g de polímero,
- un tamaño de partícula de 20 a 350, preferentemente de 30 a 200 nm y
- un peso molecular promedio en peso de 5.000 a 200.000 g/mol,

5 y la suma de los monómeros (C1) y (11) sea del 0,5 al 20 % en peso,

seguida de una polimerización radicalica en una etapa posterior en presencia del copolímero preparado en la primera etapa de

- (A2) al menos un éster de alquilo de ácido (met)acrílico,
 (B2) opcionalmente al menos un compuesto vinilaromático con hasta 20 átomos de C,
 10 (C2) opcionalmente al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo,
 (D2) opcionalmente al menos un compuesto polimerizable de forma radicalica seleccionado del grupo compuesto de nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C y éteres de vinilo de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C,
 15 (E2) opcionalmente al menos un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado,
 (F2) opcionalmente al menos un reticulante y
 (G2) opcionalmente al menos un compuesto seleccionado del grupo compuesto de éster de 2-(2-oxoimidazolidin-1-il)etilo de ácido (met)acrílico ((met)acrilato de ureidoetilo), acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de acetoacetoxipropilo, metacrilato de acetoacetoxibutilo, metacrilato de 2-(acetoacetoxi)etilo, diacetonaacrilamida
 20 (DAAM) y diacetonaacrilamida,
 (H2) opcionalmente al menos un compuesto con un grupo (met)acrilato y uno epoxi y
 (I2) opcionalmente al menos una amida de ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado,

opcionalmente seguida de una o varias etapas adicionales de una polimerización radicalica de al menos un monómero, siendo la cantidad del al menos un emulsionante del 0 al 3,5 % en peso con respecto a la cantidad total de los monómeros polimerizables de forma radicalica añadidos dosificadamente en todas las etapas a la polimerización radicalica, con la condición de que

- la proporción en peso de la suma de los monómeros de la primera etapa (A1) a (11) con respecto a la suma de los monómeros de las etapas posteriores (A2) a (I2) sea de 5:95 a 70:30,
- que el producto obtenido de la última etapa presente un tamaño de partícula de 50 a 500 nm,
- 30 - el índice de acidez del producto de la última etapa no sea mayor que el índice de acidez del producto de la primera etapa y
- el índice de hidroxilo del producto de la última etapa no sea mayor que el índice de hidroxilo del producto de la primera etapa.

En la polimerización se pueden emplear, de acuerdo con la invención, los siguientes monómeros:

35 Éster de alquilo de ácido (met)acrílico (A1) y (A2)

Esto comprende, preferentemente, los ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico cuyo resto alquilo lineal o ramificado presenta de 1 a 20 átomos de carbono, de forma particularmente preferente de 1 a 10, de forma muy particularmente preferente de 1 a 8 y en particular de 1 a 4 átomos de carbono.

40 Como ejemplos de éster de alquilo de ácido met(acrílico) se han de mencionar éster de metilo de ácido (met)acrílico, éster de etilo de ácido (met)acrílico, éster de *n*-propilo de ácido (met)acrílico, éster de *n*-butilo de ácido (met)acrílico, éster de *iso*-butilo de ácido (met)acrílico, éster de *sec*-butilo de ácido (met)acrílico, éster de *n*-pentilo de ácido (met)acrílico, éster de *iso*-pentilo de ácido (met)acrílico, éster de 2-metil-butilo de ácido (met)acrílico, éster de amilo de ácido (met)acrílico, éster de *n*-hexilo de ácido (met)acrílico, éster de 2-etilbutilo de ácido (met)acrílico, éster de pentilo de ácido (met)acrílico, éster de *n*-heptilo de ácido (met)acrílico, éster de *n*-octilo de ácido (met)acrílico, éster de 2-etilhexilo de ácido (met)acrílico, éster de 2-propilheptilo de ácido (met)acrílico, éster de *n*-decilo de ácido (met)acrílico, éster de undecilo de ácido (met)acrílico y éster de *n*-dodecilo de ácido (met)acrílico.

Se prefieren metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de *n*-butilo, acrilato de *n*-hexilo, acrilato de *n*-octilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de 3-propilheptilo.

En particular son adecuadas también mezclas de los ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico.

50 Compuestos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de C (B1) y (B2)

A este respecto se trata de sistemas aromáticos opcionalmente sustituidos con un grupo vinilo que se encuentra conjugado con el sistema de anillo aromático.

Tales compuestos vinilaromáticos sustituidos presentan uno o varios, preferentemente un grupo alquilo lineal o ramificado que presenta de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6 y de forma particularmente

preferente de 1 a 4 átomos de carbono, que se puede encontrar en el compuesto aromático o en el grupo vinilo. Si el sustituyente se encuentra en el compuesto aromático, el sustituyente se puede encontrar, preferentemente, en posición orto o para, de forma particularmente preferente en posición para con respecto al grupo vinilo.

- 5 Como compuestos vinilaromáticos se consideran viniltolueno, vinilnaftaleno, α - y p -metilestireno, α -butilestireno, 4- n -butilestireno, 4- n -decilestireno y, preferentemente, estireno y α -metilestireno.

Met(acrilato) de hidroxialquilo (C1) y (C2)

En el caso de los (met)acrilatos de hidroxialquilo se trata de los ésteres de ácido (met)acrílico cuyo grupo alquileo comprende de uno a 10, preferentemente de 2 a 8, de forma particularmente preferente de 2 a 6, de forma muy particularmente preferente de 2 a 4 y en particular 2 o 3 átomos de carbono.

- 10 Son (met)acrilatos de hidroxialquilo preferidos, por ejemplo, éster de 2-hidroxietilo de ácido (met)acrílico, éster de 2-hidroxipropilo de ácido (met)acrílico, éster de 3-hidroxipropilo de ácido (met)acrílico y éster de 4-hidroxibutilo de ácido (met)acrílico.

Son particularmente preferentes el éster de 2-hidroxietilo de ácido (met)acrílico y éster de 2-hidroxipropilo de ácido (met)acrílico, es muy particularmente preferente el éster de 2-hidroxietilo de ácido (met)acrílico.

- 15 También son concebibles los (met)acrilatos de hidroxialquilo que presentan más de un grupo hidroxilo, por ejemplo, de dos a cinco, preferentemente de dos a cuatro, de forma particularmente preferente de dos a tres. Son ejemplos de estos mono(met)acrilato de glicerina, mono(met)acrilato de trimetilolpropano, mono(met)acrilato de pentaeritritol y mono(met)acrilatos de alcoholes de azúcar, tales como, por ejemplo, sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol e isomaltol.

- 20 Compuesto polimerizable de forma radicalica (D1) y (D2)

Los compuestos (D1) y (D2) están seleccionados del grupo compuesto de nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C y éteres de vinilo de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, preferentemente seleccionados del grupo compuesto de nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C y éteres de vinilo de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C y, de forma particularmente preferente, se trata de nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C.

- 25

Nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C

Son ejemplos de nitrilos etilénicamente insaturados dinitrilo de ácido fumárico, acrilonitrilo y metacrilonitrilo, preferentemente acrilonitrilo y metacrilonitrilo y de forma particularmente preferente acrilonitrilo.

- 30 Ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C

Son ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster de vinilo de ácido versático, butirato de vinilo y acetato de vinilo, preferentemente acetato de vinilo.

Halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C

- 35 Los halogenuros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

Éteres de vinilo de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C

Como éteres de vinilo se han de mencionar, por ejemplo, éter de metilvinilo, éter de etilvinilo, éter de n -propilvinilo, éter de iso -propilvinilo, éter de n -butilvinilo, éter de sec -butilvinilo, éter de iso -butilvinilo, éter de $terc$ -butilvinilo y éter de n -octilvinilo. Se prefiere éter de vinilo de alcoholes que contienen de 1 a 4 átomos de C.

- 40

Ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado (E1) y (E2)

A este respecto se trata de ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados que presentan de 3 a 10, preferentemente de 3 a 6, de forma particularmente preferente de 3 a 4 átomos de carbono.

- 45 Se prefieren ácido (met)acrílico, ácido crotónico o ácidos dicarboxílicos, por ejemplo, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico, de forma particularmente preferente ácido metacrílico y ácido acrílico.

Ácido (met)acrílico representa, en la presente descripción, ácido metacrílico y ácido acrílico.

Reticulantes (F1) y (F2)

Son reticulantes los que presentan al menos dos enlaces dobles polimerizables de forma radicalica, preferentemente

de 2 a 6, de forma particularmente preferente de 2 a 4, de forma muy particularmente preferente de 2 a 3 y en particular exactamente 2.

5 Como ejemplos se mencionan para di- y poli(met)acrilatos diacrilato de 1,2- 1,3- y 1,4-butanodiol, (met)acrilato de 1,2- y 1,3-propilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de 1,2-etilenglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetiloetano, tri- y tetra(met)acrilato de pentaeritritol.

Además se menciona el divinilbenceno.

Son particularmente preferentes los reticulantes seleccionados del grupo compuesto de divinilbenceno, diacrilato de 1,4-butanodiol y metacrilato de alilo.

10 Cuando se emplean compuestos (F1) y (F2), entonces los mismos se emplean, preferentemente, en la segunda etapa y no en la primera etapa, es decir, cuando la cantidad de $((F1) + (F2)) \neq 0$, entonces preferentemente la cantidad de $(F2) \neq 0$ y $(F1) = 0$.

15 Los compuestos (G1) y (G2) están seleccionados del grupo compuesto de éster de 2-(2-oxo-imidazolidin-1-il)-etilo de ácido (met)acrílico ((met)acrilato de ureidoetilo), metacrilato de *N*-[2-(2-oxo-oxazolidin-3-il)-etilo], acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de acetoacetoxipropilo, metacrilato de acetoacetoxibutilo, metacrilato de 2-(acetoacetoxi)etilo, diacetonaacrilamida (DAAM) y diacetonaacrilamida.

Son preferentes éster de 2-(2-oxo-imidazolidin-1-il)-etilo de ácido (met)acrílico, metacrilato de (acetoacetoxi)etilo y diacetonaacrilamida, son particularmente preferentes éster de 2-(2-oxo-imidazolin-1-il)-etilo de ácido (met)acrílico y metacrilato de (acetoacetoxi)etilo y es muy particularmente preferente la diacetonaacrilamida.

20 Cuando se emplean compuestos (G1) y (G2), entonces los mismos preferentemente se emplean en la primera etapa y no en la segunda etapa, es decir, cuando la cantidad de $((G1) + (G2)) \neq 0$, entonces preferentemente la cantidad de $(G1) \neq 0$ y $(G2) = 0$.

(H1) y (H2)

25 En el caso de estos compuestos se trata de al menos un compuesto con un grupo (met)acrilato y uno etoxi. En particular se tienen que mencionar acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo, preferentemente metacrilato de glicidilo.

(I1) e (I2)

En el caso de estos compuestos se trata de al menos una amida de ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado, preferentemente de una amida de los ácidos carboxílicos indicados en (C1) y (C2).

30 Son particularmente preferentes amida de ácido (met)acrílico, amida de ácido crotonico o amidas de ácidos dicarboxílicos, por ejemplo, diamida de ácido itacónico, diamida de ácido maleico o diamida de ácido fumárico, particularmente preferentes amida de ácido metacrílico y amida de ácido acrílico, muy particularmente preferente amida de ácido acrílico.

35 Cuando se emplean compuestos (I1) e (I2), entonces los mismos se emplean preferentemente en la primera etapa y no en la segunda etapa, es decir, cuando la cantidad de $((I1) + (I2)) \neq 0$, entonces preferentemente la cantidad de $(I1) \neq 0$ e $(I2) = 0$.

40 Además se pueden emplear en cantidades minoritarias, por ejemplo, en menos del 5 % en peso, preferentemente menos del 3 % en peso, de forma particularmente preferente menos del 1 % en peso, de forma muy particularmente preferente del 0 % en peso otros monómeros que los indicados anteriormente, lo que, sin embargo, es menos preferente.

La composición de monómeros de la primera etapa, por norma general, es la siguiente:

(A1) del 30 al 99,5, preferentemente del 40 al 99, de forma particularmente preferente del 50 al 97 % en peso de al menos un éster de alquilo de ácido (met)acrílico
 45 (B1) del 0 al 70, preferentemente del 5 al 60, de forma particularmente preferente del 10 al 50 % en peso de al menos un compuesto vinilaromático con hasta 20 átomos de C,
 (C1) del 0,5 al 20, preferentemente del 1 al 15, de forma particularmente preferente del 3 al 10 % en peso de un (met)acrilato de hidroxialquilo,
 (D1) del 0 al 20, preferentemente del 0 a 10, de forma particularmente preferente de 0 a 5 y de forma muy particularmente preferente del 0 % en peso de al menos un compuesto polimerizable de forma radicálica
 50 seleccionado del grupo compuesto de nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C y éteres de vinilo de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C y

- (E1) del 0 al 5, preferentemente del 0 al 3, de forma particularmente preferente del 0 al 1, de forma muy particularmente preferente del 0 al 0,5 y en particular del 0 % en peso de al menos un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado,
 5 (F1) del 0 al 20, preferentemente del 0 al 10, de forma particularmente preferente del 0 al 5 y de forma muy particularmente preferente del 0 % en peso
 (G1) del 0 al 20, preferentemente del 0 al 10, de forma particularmente preferente del 0 al 5 y de forma muy particularmente preferente del 0 % en peso
 (H1) del 0 al 20, preferentemente del 0 a 10, de forma particularmente preferente del 0 al 5 y de forma muy particularmente preferente del 0 % en peso
 10 (I1) del 0 al 19,5, preferentemente del 0 al 10, de forma particularmente preferente del 0 al 5 y de forma muy particularmente preferente del 0 % en peso,

15 dando la suma, con respecto a los monómeros empleados en la primera etapa, siempre el 100 % en peso y estando dimensionada la cantidad del monómero (E1) de tal manera que el polímero obtenido de la primera etapa presenta un índice de acidez de no más de 10 mg KOH/g, preferentemente no más de 8, de forma particularmente preferente no más de 5, de forma muy particularmente preferente no más de 3, en particular no más de 1 mg KOH/g y especialmente de 0 mg KOH/g, con la condición de que la suma de los monómeros (C1) y (I1) sea del 0,5 al 20 % en peso, preferentemente del 0,5 al 15, de forma particularmente preferente del 0,5 al 10 y de forma muy particularmente preferente del 1 al 10 % en peso.

20 El índice de acidez en el presente documento, a menos que se indique de otro modo, se determina de acuerdo con DIN EN ISO 3682 (potenciométricamente).

El índice de hidroxilo del polímero obtenido de la primera etapa es de 2 a 100 mg KOH/g, preferentemente de 5 a 80 y de forma particularmente preferente de 8 a 60 mg KOH/g.

El índice de hidroxilo se determina en el presente documento, a menos que se indique de otro modo, de acuerdo con DIN 53240-2 (potenciométricamente con un tiempo de acetilación de 20 minutos).

25 El tamaño de partícula del polímero obtenido de la primera etapa es, por norma general, de 20 a 80 nm, preferentemente de 30 a 60 nm cuando se trabaja en presencia de al menos un emulsionante.

Si, por el contrario, no está presente ningún emulsionante, el tamaño de partícula puede ascender hasta a 350, preferentemente hasta a 300, de forma particularmente preferente hasta a 250 y de forma muy particularmente preferente hasta a 200 nm.

30 Por tamaño de partícula se entiende, en el presente documento, el diámetro promedio en peso de las partículas de polímero en la dispersión (determinado de acuerdo con ISO13321 con un calibrador de partículas de alto rendimiento de la empresa Malvern a 22 °C y una longitud de onda de 633 nm).

35 El peso molecular promedio en peso M_w del polímero obtenido de la primera etapa es de 5.000 a 200.000 g/mol, preferentemente de 7.000 a 100.000, de forma particularmente preferente de 8.000 a 50.000 y de forma muy particularmente preferente de 10.000 a 30.000.

40 En el presente documento se determina el peso molecular promedio en peso M_w , a menos que se indique de otro modo, mediante una cromatografía de exclusión por tamaño (size exclusion chromatography, SEC) con tetrahydrofurano + 0,1 % en peso de ácido trifluoroacético como eluyente con un caudal de 1 ml/min y 35 °C de temperatura de columna. La muestra se diluye en el eluyente hasta una concentración de 2 mg/ml y 100 μ l de esto se inyectan después de que la solución de muestra se haya filtrado a través de un filtro de 0,2 μ m (Sartorius Minisart SRP 25) para retirar una posible parte de gel. Como columnas se combinaron tres columnas con un diámetro interno de 7,5 mm del siguiente modo: precolumna de 5 cm (precolumna de protección Plgel 10 μ) seguida de dos columnas de separación de 30 cm (respectivamente Plgel 10 μ Mixed B). La detección se realizó mediante un refractómetro diferencial Agilent 1100, fotómetro UV Agilent 1100 VWD, PSS SLD7000-BI-MwA (UV/254 nm/Agilent).
 45 La calibración se realizó con patrones de poliestireno de distribución estrecha de la empresa Polymer Laboratories con pesos moleculares de $M = 580$ a $M = 7.500.000$, así como hexilbenceno ($M = 162$). Los valores fuera de la zona de elución se extrapolaron.

Mediante la filtración antepuesta a la determinación del peso molecular se retira una posible parte de gel del polímero, de tal manera que los valores indicados se refieren a la parte de sol.

50 La parte insoluble del polímero se puede determinar mediante una extracción durante cuatro horas con tetrahydrofurano en un aparato Soxhlet y, después del secado del residuo hasta la constancia de peso, pesaje del residuo remanente.

Después de la primera etapa, los monómeros empleados han reaccionado en al menos el 90 %, preferentemente al menos el 95 % y de forma particularmente preferente en al menos el 98 %.

55 La alimentación de monómeros a la segunda etapa y opcionalmente otras etapas que siguen a esta, por norma

general, es del siguiente modo:

- (A2) del 1 al 100, preferentemente del 2 al 95, de forma particularmente preferente del 5 al 90 % en peso, de forma muy particularmente preferente del 10 al 80 % en peso de al menos un éster de alquilo de ácido (met)acrílico,
- 5 (B2) del 0 a 70, preferentemente del 0 al 60, de forma particularmente preferente del 0 al 50 % en peso de al menos un compuesto vinilaromático con hasta 20 átomos de C,
- (C2) del 0 al 20, preferentemente del 0 al 15, de forma particularmente preferente del 0 al 10 % en peso de al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo,
- 10 (D2) del 0 al 40, preferentemente del 0 al 30, de forma particularmente preferente del 0 al 25 y de forma muy particularmente preferente del 0 al 20 % en peso de al menos un compuesto polimerizable de forma radicalica seleccionado del grupo compuesto de nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C y éteres de vinilo de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C,
- 15 (E2) del 0 al 5, preferentemente del 0 al 3, de forma particularmente preferente del 0 al 1, de forma muy particularmente preferente del 0 al 0,5 y en particular del 0 % en peso de al menos un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado,
- (F2) del 0 al 3,5 % en peso, preferentemente del 0 al 2,5, de forma particularmente preferente del 0 al 1,5 y de forma muy particularmente preferente del 0 al 1 % en peso de al menos un reticulante y
- 20 (G2) del 0 al 10, preferentemente del 1 a 10, de forma particularmente preferente del 2 al 10, de forma muy particularmente preferente del 5 al 10 % en peso,
- (H2) del 0 al 20, preferentemente del 0 al 10, de forma particularmente preferente del 0 al 5 y de forma muy particularmente preferente del 0 % en peso
- (I2) del 0 al 20, preferentemente del 0 al 10, de forma particularmente preferente del 0 al 5 y de forma muy particularmente preferente del 0 %,
- 25 dando la suma, con respecto a los monómeros dosificados a la segunda y otras etapas, siempre el 100 % en peso.
- La proporción en peso de la suma de los monómeros de la primera etapa (A1) a (I1) con respecto a la suma de los monómeros de la segunda y otras etapas (A2) a (I2) es de 5:95 a 70:30, preferentemente de 10:90 a 70:30, de forma particularmente preferente de 20:80 a 65:35, de forma muy particularmente preferente de 30:70 a 60:40 y en particular de 40:60 a 60:40.
- 30 A esta segunda etapa pueden seguir, opcionalmente, además una o varias etapas de una polimerización radicalica con uno o varios de los monómeros (A2) a (I2).
- El producto obtenido de la última etapa presenta, por norma general, un tamaño de partícula de 50 a 350 nm, preferentemente de 60 a 250, de forma particularmente preferente de 70 a 200 nm, siempre que se trabaje en presencia de al menos un emulsionante.
- 35 El tamaño de partícula del polímero obtenido de la última etapa puede ascender a hasta 500 nm, preferentemente hasta 400 nm, cuando se trabaja en ausencia de emulsionantes.
- El aumento del diámetro de las partículas de la primera a la segunda etapa depende de las cantidades de monómero polimerizadas de la primera y la segunda etapa. Por norma general, el aumento del diámetro de las partículas de la primera a la segunda etapa será del 5 al 50 %, preferentemente del 10 al 40 %, de forma particularmente preferente del 20 al 35 %, de forma muy particularmente preferente del 25 al 35 % y en particular alrededor del 30 %.
- 40 El producto obtenido de la última etapa presenta, por norma general, un peso molecular promedio en peso Mw con respecto a la parte de sol de 50.000 a 300.000 g/mol.
- 45 Por norma general, las partículas del producto obtenido de la última etapa son menores cuanto más emulsionante y cuanto más producto de la primera etapa estén presentes.
- Las dispersiones poliméricas se pueden preparar de forma en sí conocida según los procedimientos conocidos en general de la polimerización en emulsión a partir de los monómeros mediante el uso de los coadyuvantes de emulsión y dispersión e iniciadores de la polimerización habituales.
- 50 Como dispersantes para llevar a cabo polimerizaciones en emulsión acuosas de forma radicalica se consideran emulsionantes empleados habitualmente en cantidades del 0 al 3,5 % en peso, preferentemente del 0 al 3 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,1 al 2, de forma muy particularmente preferente del 0,1 al 1,5 y en particular del 0,1 al 1 % en peso con respecto a la cantidad total de los monómeros polimerizables de forma radicalica introducidos dosificadamente en todas las etapas en la polimerización radicalica. Preferentemente está presente al menos un emulsionante.
- 55 Se denominan emulsionantes en el sentido del presente documento los compuestos que tienen capacidad de estabilizar, mediante disminución de la tensión interfásica entre una fase orgánica y una acuosa, una dispersión de

estas fases.

Otros emulsionantes habituales son, por ejemplo, sales de amonio o de metal alcalino de sulfonatos, sulfatos, fosfonatos, fosfatos y carboxilatos de alquilo C₈ a C₂₀ tales como, por ejemplo, sulfatos de alcoholes grasos o superiores tales como sulfato de *n*-laurilo y Na o de sulfonatos, sulfatos, fosfonatos, fosfatos y carboxilatos de alquil C₈ a C₂₀ benceno, alquil C₈ a C₁₂ fenoles alcoxilados, preferentemente etoxilados con un grado de etoxilación de 3 a 30 así como alcoholes grasos C₈ a C₂₅ alcoxilados, preferentemente etoxilados con un grado de etoxilación de 5 a 50. Estos alcoholes alcoxilados también pueden estar presentes de forma esterificada como sulfato, sulfonato, fosfato, polifosfato o fosfonato con iones de amonio o de metal alcalino como contraiones.

Otros emulsionantes adecuados están indicados en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 209.

Ventajosamente, en el caso los emulsionantes empleados de acuerdo con la invención se trata de emulsionantes iónicos, en particular aniónicos o de combinaciones de los mismos.

En una forma de realización preferente, como emulsionantes se emplean los que se integran en el polímero durante la polimerización radicalica. A este respecto se trata, por norma general, de compuestos que llevan al menos un grupo polimerizable de forma radicalica, seleccionado preferentemente del grupo compuesto de alilo, acrilato, metacrilato y éter de vinilo y al menos un grupo de acción emulsionante, seleccionado preferentemente del grupo indicado anteriormente.

Estos son, por ejemplo, emulsionantes que se pueden integrar de las marcas Bisomer® MPEG 350 MA de la empresa Laporte, Hitenol® BC-20 (APEO), Hitenol® BC-2020, Hitenol® KH-10 o Noigen® RN-50 (APEO) de la empresa Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., Maxemul® 6106, Maxemul® 6112, Maxemul® 5010, Maxemul® 5011 de la empresa Croda, Sipomer® PAM 100, Sipomer® PAM 200, Sipomer® PAM 300, Sipomer® PAM 4000, Sipomer® PAM 5000 de la empresa Rhodia, Adeka® Reasoap® PP-70, Adeka® Reasoap® NE-10, Adeka® Reasoap® NE-20, Adeka® Reasoap® NE-30, Adeka® Reasoap® NE-40, Adeka® Reasoap® SE-10N, Adeka® Reasoap® SE-1025A, Adeka® Reasoap® SR-10, Adeka® Reasoap® SR-1 025, Adeka® Reasoap® SR-20, Adeka® Reasoap® ER-10, Adeka® Reasoap® ER-20, Adeka® Reasoap® ER-30, Adeka® Reasoap® ER-40 de la empresa Adeka, Pluriol® A 010 R, Pluriol® A 12 R, Pluriol® A 23 R, Pluriol® A 46 R, Pluriol® A 750 R, Pluriol® A 950 R, Pluriol® A 590 I, Pluriol® A 1190 I, Pluriol® A 590 V, Pluriol® A 1190 V, Pluriol® A 5890 V, Pluriol® A 308 R y DAA ES 8761 de la empresa BASF, Latemul® S 180 A y Latemul® S 180 de la empresa Kao, Eleminol® JS-2 de la empresa Sanyou Kasei, Aquaron® HS-1025 de la empresa Daiichi Kogyo Seiyaku así como C12-AMPS de la empresa Lubrizol.

Como iniciadores de la polimerización se consideran todos aquellos que están en disposición de desencadenar una polimerización en emulsión radicalica en medios acuosos. Generalmente se emplean en cantidades del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,2 al 4 % en peso con respecto a los monómeros. Son compuestos habituales los peróxidos inorgánicos, por ejemplo, peroxidisulfato de sodio y amonio y peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos tales como peróxido de dibenzoilo o hidropéroxido de *tert*-butilo así como compuestos azoicos, tales como dinitrilo de ácido azoisobutírico. Estos iniciadores son adecuados para las temperaturas de reacción habituales en las polimerizaciones en emulsión radicalicas de 50 a 100 °C. Si se desean menores temperaturas de reacción de aproximadamente 40 a 60 °C son preferibles sistemas redox tales como combinaciones de compuestos per y un co-iniciador reductor de la sal sódica del ácido hidroximetanosulfínico, ácido ascórbico o sales de hierro II.

La preparación de dispersiones acuosas de polímero de acuerdo con el procedimiento de la polimerización en emulsión radicalica es conocida de por sí (cf. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV, Makromolekulare Stoffe, I. c., páginas 133 y siguientes).

Ha dado buen resultado en particular un procedimiento de alimentación en el que se parte de una mezcla inicial compuesta de una parte de los monómeros, en general hasta 20 %, agua, emulsionante e iniciador. El resto de los monómeros y eventualmente regulador de forma emulsionada así como, adicionalmente, una solución acuosa de otros iniciadores de polimerización se añaden con arreglo a la polimerización.

A este respecto, los monómeros se pueden distribuir a varias alimentaciones y se pueden proveer de una velocidad variable de dosificación y/o un contenido variable de uno o varios monómeros.

En una posible forma de realización se pueden establecer diferentes grados de reticulación de la zona interna y externa dejando en la mezcla de reacción esencialmente constante la concentración de monómeros y reticulantes, variando sin embargo la cantidad de regulador (Chain Transfer Agent, agente de transferencia de cadena).

Mediante la presencia de reguladores en una polimerización, mediante terminación de la cadena e inicio de una nueva cadena mediante el nuevo radical producido de este modo, por regla general, disminuye el peso molecular del polímero que se produce y con presencia de reticulantes disminuye también la cantidad de los puntos de reticulación (densidad de reticulación). Si durante el transcurso de una polimerización se aumenta la concentración de regulador, entonces disminuye adicionalmente la densidad de reticulación en el transcurso de la polimerización.

- 5 Tales reguladores del peso molecular son conocidos, por ejemplo, se puede tratar de compuestos mercapto, tales como, preferentemente, dodecilmercaptano terciario, *n*-dodecilmercaptano, ácido *iso*-octilmercaptopropiónico, ácido mercaptopropiónico, α -metilestireno dimérico, éster de 2-etilhexilo de ácido tioglicólico (EHTG), 3-mercaptopropil-trimetoxisilano (MTMO) o terpinoles. Los reguladores del peso molecular son conocidos y están descritos, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. XIV/1, pág. 297 y siguientes, 1961, Stuttgart.
- En una forma de realización preferente de la presente invención se puede llevar a cabo la polimerización tal como está descrito en los documentos EP 853 636 o US 3804881. Con esto se remite de forma expresa a la divulgación de estos dos documentos por referencia.
- 10 Las dispersiones poliméricas acuosas obtenidas de este modo preferentemente tienen un contenido de sólidos del 35 a 65, de forma particularmente preferente del 38 al 55 % en peso.
- Las dispersiones poliméricas se caracterizan por una elevada estabilidad, apenas se producen formaciones de coagulado. Con un índice de hidroxilo igual, contenido de sólidos igual y peso molecular igual, las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención presentan una menor viscosidad que dispersiones poliméricas comparables que no se han obtenido de acuerdo con la invención.
- 15 La temperatura de transición vítrea T_g se determina preferentemente, en el presente documento, de acuerdo con ISO 11357-2-3-7 mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB), preferentemente con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.
- En una forma de realización preferente, el copolímero obtenido de la primera etapa presenta una temperatura de transición vítrea de 40 a 150 °C, preferentemente de 50 a 120 °C, de forma particularmente preferente de 50 a 100 °C y el producto obtenido de la última etapa, una temperatura de transición vítrea al menos 40 °C menor. Tales dispersiones poliméricas pueden emplearse, ventajosamente, en masas de revestimiento para el revestimiento de sustratos.
- 20 La temperatura mínima de formación de película (TMF) de tales dispersiones poliméricas empleadas para masas de revestimiento ventajosamente asciende a no más de 5 °C. A pesar de esto, a este respecto, las películas obtenidas no son pegajosas.
- 25 La determinación de la temperatura mínima de formación de película se realiza aplicando la dispersión sobre una placa, que se calienta en un extremo y en el otro se enfría (DIN ISO 2115: 2001-04). Mediante valoración visual y sensores de temperatura a distancias estrechas a lo largo de la placa se puede establecer la temperatura mínima de formación de película.
- 30 Las dispersiones poliméricas pueden usarse como aglutinante para masas de revestimiento de un componente o de dos componentes, por ejemplo, para barnices, revestimientos de protección, marcas de carretera, revestimientos decorativos, pinturas, revestimientos.
- Para el diferente uso se pueden añadir coadyuvantes adecuados, por ejemplo, niveladores, espesantes, antiespumantes, cargas, pigmentos, coadyuvantes de dispersión para pigmentos, etc.
- 35 Los revestimientos se pueden obtener mediante aplicación de las masas de revestimiento sobre sustratos adecuados, tales como madera, hormigón, metal, vidrio, plástico, cerámicas, revoques, piedra, asfalto, materiales textiles, bases pintadas, imprimadas o protegidas contra intemperie.
- En masas de revestimiento de dos componentes, como otro componente es necesario un reticulante, en cuyo caso se trata, por ejemplo, de poliisocianatos conocidos para estos fines por el experto. Los isocianatos monoméricos empleados para la preparación de los poliisocianatos pueden ser aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, preferentemente alifáticos o cicloalifáticos, lo que se denomina en el presente documento de forma abreviada (ciclo)alifáticos, son particularmente preferentes los isocianatos alifáticos.
- 40 Los isocianatos aromáticos son los que contienen al menos un sistema de anillo aromático, es decir, compuestos tanto puramente aromáticos como aralifáticos. Por los primeros se entiende isocianatos en los que los grupos isocianato están unidos directamente a sistemas de anillo aromáticos, mientras que en el caso de los últimos los grupos isocianato están unidos a grupos alquileo, sin embargo, los compuestos contienen también sistemas de anillo aromáticos tal como es el caso, por ejemplo, del TMXDI.
- 45 Son isocianatos cicloalifáticos los que contienen al menos un sistema de anillo cicloalifático.
- 50 Son isocianatos alifáticos los que contienen exclusivamente cadenas lineales o ramificadas, es decir, compuestos acíclicos.
- En el caso de los isocianatos monoméricos se trata, preferentemente, de diisocianatos que llevan exactamente dos grupos isocianato. Sin embargo, en principio se puede tratar también de monoisocianatos con un grupo isocianato.
- En principio se consideran también isocianatos superiores con, como media, más de 2 grupos isocianato. Para esto

son adecuados, por ejemplo, triisocianatos, tales como triisocianatononano, 2'-isocianatoetil-(2,6-diisocianatohexanoato), 2,4,6-triisocianatotolueno, trifenilmetanotriisocianato o 2,4,4'-triisocianatodifeniléter o las mezclas de di-, tri- y poliisocianatos superiores que se obtienen, por ejemplo, mediante fosgenación de condensados correspondientes de anilina/formaldehído y que representan poli(isocianatos de fenilo) que presentan puentes de metileno.

Estos isocianatos monoméricos no presentan ningún producto esencial de reacción de los grupos isocianato consigo mismos.

En el caso de los isocianatos monoméricos se trata, preferentemente, de isocianatos con 4 a 20 átomos de C. Son ejemplos de diisocianatos habituales diisocianatos alifáticos tales como tetrametilendiisocianato, 1,5-pentametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (1,6-diisocianatohexano), octametilendiisocianato, decametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, tetradecametilendiisocianato, derivados del lisindiisocianato, (por ejemplo, 2,6-diisocianatohexanoato de metilo o etilo), trimetilhexanodiisocianato o tetrametilhexanodiisocianato, diisocianatos cicloalifáticos tales como 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, 4,4' o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano (isoforondiisocianato), 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano o 2,4- o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano así como mezclas isoméricas de 3 (o 4), 8 (o 9)-bis(isocianatometil)tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano así como diisocianatos aromáticos tales como 2,4- o 2,6-toluilendiisocianato y sus mezclas isoméricas, *m*- o *p*-xililendiisocianato, 2,4' o 4,4'-diisocianatodifenilmetano y sus mezclas isoméricas, 1,3- o 1,4-fenilendiisocianato, 1-cloro-2,4-fenilendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, difenilendiisocianato, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, 3-metildifenilmetan-4,4'-diisocianato, tetrametilxililendiisocianato, 1,4-diisocianatobenceno o difeniléter-4,4'-diisocianato.

Son particularmente preferentes 1,6-hexametilendiisocianato, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, isoforondiisocianato y 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, son muy particularmente preferentes isoforondiisocianato y 1,6-hexametilendiisocianato, es particularmente preferente el 1,6-hexametilendiisocianato.

También pueden estar presentes mezclas de los isocianatos mencionados.

El isoforondiisocianato la mayoría de las veces está presente como una mezcla y, de hecho, de los isómeros *cis* y *trans*, por regla general en una proporción de aproximadamente 60:40 a 90:10 (p/p), preferentemente de 70:30-90:10.

El dicitoloxilmetano-4,4'-diisocianato puede estar presente también como mezcla de los distintos isómeros *cis* y *trans*.

Para los poliisocianatos se pueden emplear tanto los diisocianatos que se obtienen mediante fosgenación de las correspondientes aminas como los que se preparan sin el uso de fosgeno, es decir, según procedimientos sin fosgeno. Según indicaciones de los documentos EP-A-0 126 299 (US 4 596 678), EP-A-126 300 (US 4 596 679) y EP-A-355 443 (US 5 087 739) se pueden preparar, por ejemplo, diisocianatos (ciclo)alifáticos tales como, por ejemplo, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), diisocianatos alifáticos isoméricos con 6 átomos de carbono en el resto alquileo, 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano y 1-isocianato-3-isocianato-metil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforondiisocianato o IPDI) mediante reacción de las diaminas (ciclo)alifáticas con, por ejemplo, urea y alcoholes hasta dar ésteres de ácido bishidroxámico (ciclo)alifáticos y su escisión térmica en los correspondientes diisocianatos y alcoholes. La síntesis se realiza la mayoría de las veces de forma continua en un procedimiento cíclico y, opcionalmente, en presencia de ésteres de ácido carbámico no sustituidos en el N, carbonatos de dialquilo y otros productos secundarios reconducidos al procedimiento de reacción. Los diisocianatos obtenidos de este modo, por regla general, presentan una proporción muy reducida o incluso ni siquiera mensurable de compuestos clorados, lo que es ventajoso, por ejemplo, en aplicaciones en la industria electrónica.

En una forma de realización de la presente invención, los isocianatos empleados presentan un contenido total de cloro hidrolizable de menos de 200 ppm, preferentemente de menos de 120 ppm, de forma particularmente preferente de menos de 80 ppm, de forma muy particularmente preferente de menos de 50 ppm, en particular de menos de 15 ppm y especialmente de menos de 10 ppm. Esto se puede medir, por ejemplo, mediante la norma ASTM D4663-98. Sin embargo, evidentemente se pueden emplear también isocianatos monoméricos con un mayor contenido de cloro, por ejemplo, hasta 500 ppm.

Evidentemente se pueden emplear también mezclas de los isocianatos monoméricos que se han obtenido mediante reacción de las diaminas (ciclo)alifáticas con, por ejemplo, urea y alcoholes y escisión de los ésteres de ácido bishidroxámico (ciclo)alifáticos obtenidos con los diisocianatos que se han obtenido mediante fosgenación de las correspondientes aminas.

Los poliisocianatos hasta los que se pueden oligomerizar los isocianatos monoméricos por norma general están caracterizados del siguiente modo:

La funcionalidad NCO media de tales compuestos, por regla general, asciende al menos a 1,8 y puede ascender a hasta 8, preferentemente a 2 a 5 y de forma particularmente preferente a 2,4 a 4.

El contenido de grupos isocianato después de la oligomerización, calculado como NCO = 42 g/mol, es, a menos que se indique de otro modo, por regla general del 5 al 25 % en peso.

Preferentemente, en el caso de los poliisocianatos se trata de los siguientes compuestos:

- 5 1) poliisocianatos que presentan grupos isocianurato de diisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos. En este caso son particularmente preferentes los correspondientes isocianuratos de isocianato alifáticos y/o cicloalifáticos y en particular los basados en hexametilendiisocianato y isofofondiisocianato. En el caso de los isocianatos presentes, a este respecto, se trata en particular de isocianuratos de tris-isocianatoalquilo o trisisocianatocicloalquilo que representan trímeros cíclicos de los diisocianatos, o de mezclas con sus homólogos superiores que presentan más de un anillo isocianurato. Los isocianuratos de isocianato generalmente tienen un contenido de NCO del 10 al 30 % en peso, en particular del 15 al 25 % en peso y una funcionalidad NCO media de 2,6 a 8. Los poliisocianatos que presentan grupos isocianurato pueden contener, en un menor alcance, también grupos uretano y/o alofanato, preferentemente con un contenido de alcohol unido de menos del 2 % con respecto al poliisocianato.
- 10 2) poliisocianatos que presentan grupos uretdiona con grupos isocianato unidos de forma aromática, alifática y/o cicloalifática, preferentemente unidos de forma alifática y/o cicloalifática y, en particular, los derivados de hexametilendiisocianato o isofofondiisocianato. En el caso de los uretdionadiisocianatos se trata de productos de dimerización cíclicos de diisocianatos. Los poliisocianatos que presentan grupos uretdiona se obtienen con frecuencia en mezcla con otros poliisocianatos, particularmente los mencionados en 1). Los poliisocianatos que presentan grupos uretdiona habitualmente presentan funcionalidades de 2 a 3. Para esto, los diisocianatos se pueden hacer reaccionar en condiciones de reacción en las que se forman tanto grupos uretdiona como los otros poliisocianatos, o en primer lugar se forman los grupos uretdiona y los mismos a continuación se hacen reaccionar hasta los otros poliisocianatos, o los diisocianatos en primer lugar hasta los otros poliisocianatos y los mismos a continuación hasta productos que contienen grupos uretdiona.
- 15 3) poliisocianatos que presentan grupos biuret con grupos isocianato unidos de forma aromática, cicloalifática o alifática, preferentemente de forma cicloalifática o alifática, en particular tris-(6-isocianatohexil)-biuret o sus mezclas con sus homólogos superiores. Estos poliisocianatos que presentan grupos biuret presentan, en general, un contenido de NCO del 18 al 24 % en peso y una funcionalidad NCO media de 2,8 a 6.
- 20 4) poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o alofanato con grupos isocianato unidos de forma aromática, alifática o cicloalifática, preferentemente unidos de forma alifática o cicloalifática, tales como, por ejemplo, mediante reacción de cantidades en exceso de diisocianato, por ejemplo, hexametilendiisocianato o isofofondiisocianato con alcoholes mono- o polihidroxílicos. Estos poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o alofanato generalmente tienen un contenido de NCO del 12 al 24 % en peso y una funcionalidad de NCO media de 2,0 a 4,5. Tales poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o alofanato pueden prepararse de forma no catalizada o, preferentemente, en presencia de catalizadores tales como, por ejemplo, carboxilatos o hidróxidos de amonio o catalizadores de alofanatación, por ejemplo, compuestos de bismuto, cobalto, cesio, Zn (II) o Zr (IV), respectivamente en presencia de alcoholes mono-, bi- o polihidroxílicos, preferentemente monohidroxílicos. Estos poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o alofanato aparecen frecuentemente en formas mixtas con los poliisocianatos mencionados en 1).
- 25 5) poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona, preferentemente derivados de hexametilendiisocianato o isofofondiisocianato. Tales poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona son accesibles a partir de diisocianato y dióxido de carbono.
- 30 6) poliisocianatos que contienen grupos iminooxadiazindiona, preferentemente derivados de hexametilendiisocianato o isofofondiisocianato. Tales poliisocianatos que contienen grupos iminooxadiazindiona se pueden preparar a partir de diisocianatos mediante catalizadores especiales.
- 35 7) poliisocianatos modificados con uretonimina.
- 40 8) poliisocianatos modificados con carbodiimida.
- 45 9) poliisocianatos hiperramificados, tales como se conocen, por ejemplo, por los documentos DE-A1 10013186 o DE-A1 10013187.
- 50 10) prepolímeros de poliuretano-poliisocianato, a partir de di- y/o poliisocianatos con alcoholes.
- 55 11) prepolímeros de poliurea-poliisocianato.
- 12) los poliisocianatos 1-11), preferentemente 1), 3), 4) y 6) se pueden convertir después de su preparación en poliisocianatos que presentan grupos biuret o grupos uretano/alofanato con grupos isocianato unidos de forma aromática, cicloalifática o alifática, preferentemente unidos de forma (ciclo)alifática. La formación de grupos biuret se realiza, por ejemplo, mediante adición de agua o reacción con aminas. La formación de grupos uretano y/o alofanato se realiza mediante reacción con alcoholes mono-, bi- o polihidroxílicos, preferentemente

monohidroxílicos, opcionalmente en presencia de catalizadores adecuados. Estos poliisocianatos que presentan grupos biuret o uretano/alofanato generalmente presentan un contenido de NCO del 10 al 25 % en peso y una funcionalidad NCO media de 3 a 8.

5 13) poliisocianatos modificados de forma hidrófila, es decir, poliisocianatos que además de los grupos descritos en 1-12 también contienen aquellos que se producen formalmente mediante adición de moléculas con grupos reactivos con NCO y grupos hidrofílicos a los grupos isocianato de las anteriores moléculas. En el caso de los últimos se trata de grupos no iónicos, tales como alquil-poli(óxido de etileno) y/o iónicos que están derivados de ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido sulfúrico o ácido sulfónico o sus sales.

10 14) poliisocianatos modificados para aplicaciones de doble curación, es decir, poliisocianatos que además de los grupos descritos en 1-13 contienen aquellos que se producen formalmente mediante adición de moléculas con grupos reactivos con NCO y grupos que pueden reticular mediante UV o radiación actínica a los grupos isocianato de las anteriores moléculas. En el caso de estas moléculas se trata, por ejemplo, de (met)acrilatos de hidroxialquilo y otros compuestos de hidroxivinilo.

15 En una forma de realización preferente de la presente invención, en el caso de los poliisocianatos se trata de poliisocianatos modificados de forma hidrófila.

En una forma de realización particularmente preferente, en el caso del poliisocianato se trata de poliisocianatos basados en 1,6-hexametilendiisocianato.

En otra forma de realización particularmente preferente, en el caso del poliisocianato se trata de una mezcla de poliisocianatos, de forma particularmente preferente de 1,6-hexametilendiisocianato y de isoforondiisocianato.

20 En una forma de realización particularmente preferente, en el caso del poliisocianato se trata de una mezcla que contiene poliisocianatos de baja viscosidad, preferentemente poliisocianatos que contienen grupos isocianurato, con una viscosidad de 600-1500 mPa*s, particularmente por debajo de 1200 mPa*s, uretanos y/o alofanatos de baja viscosidad con una viscosidad de 200-1600 mPa*s, en particular de 600-1500 mPa*s y/o poliisocianatos que contienen grupos iminooxadiazindiona.

25 En el presente documento se indica la viscosidad a 23 °C de acuerdo con DIN EN ISO 3219/A.3 en un sistema de cono-placa con un gradiente de velocidad de 1000 s^{-1} , a menos que se indique de otro modo.

El procedimiento para la preparación de los poliisocianatos se puede realizar tal como está descrito en el documento WO 2008/68198, allí en particular de la página 20, línea 21 a la página 27, línea 15, que por ello es parte de la presente solicitud por referencia.

30 La reacción se puede interrumpir, por ejemplo, tal como se describe allí desde la página 31, línea 19 a la página 31, línea 31 y el procesamiento se puede realizar como se describe allí desde la página 31, línea 33 a la página 32, línea 40, que por ello es parte de la presente solicitud, respectivamente, por referencia.

Como alternativa, la reacción también se puede interrumpir, tal como se describe en el documento WO 2005/087828 de la página 11, línea 12 a la página 12, línea 5, que por ello es parte de la presente solicitud por referencia.

35 En el caso de catalizadores térmicamente lábiles también es posible, además, interrumpir la reacción mediante calentamiento de la mezcla de reacción a una temperatura por encima de al menos 80 °C, preferentemente al menos 100 °C, de forma particularmente preferente al menos 120 °C. Para esto, por norma general es suficiente el calentamiento de la mezcla de reacción como se requiere para la separación del isocianato que no ha reaccionado mediante destilación en la preparación.

40 En el caso de catalizadores tanto térmicamente no lábiles como térmicamente lábiles existe la posibilidad de interrumpir mediante adición de desactivadores la reacción a temperaturas más bajas. Son desactivadores adecuados, por ejemplo, cloruro de hidrógeno, ácido fosfórico, fosfatos orgánicos tales como fosfato de dibutilo o fosfato de dietilhexilo, carbamatos tales como carbamato de hidroxialquilo o ácidos carboxílicos orgánicos.

45 Estos compuestos se añaden de forma pura o diluidos en concentración adecuada que se requiere para la interrupción de la reacción.

Como segundo componente en masas de revestimiento de dos componentes se pueden emplear también resinas de melamina-formaldehído y resinas de urea-formaldehído.

50 Las resinas de melamina-formaldehído se pueden caracterizar según campos de aplicación (masas de moldeo, colas, resinas impregnadoras, barnices), sustancias de alquilación (eterificación con butanol, metanol, eterificación mixta) o, como se indica en el presente documento, según la proporción de triazina:formaldehído:alcohol de eterificación:

1. resinas de completa a altamente metiloladas y de completamente alquiladas a altamente alquiladas (tipos HMMM)

- 2.1 resinas parcialmente metiloladas y altamente alquiladas (tipos de alto contenido de imino)
- 2.2 resinas parcialmente metiloladas y parcialmente alquiladas (tipos de metilol)
- 3. resinas poco metiloladas (condensados de melamina-formaldehído)

5 El primer gran grupo de las resinas de melamina-formaldehído completamente eterificadas, en las que la denominada proporción molar de inclusión de melamina:formaldehído:alcohol en teoría asciende a 1:6:6, en la práctica por norma general a 1:>5,5: >5,0 y la mayoría de las veces 1: >5,5: >4,5, se caracteriza por un comportamiento extremadamente bueno de alto contenido de sólidos (viscosidad relativamente reducida con un alto contenido de sólidos). En este tipo de reticulante se puede reducir fácilmente el formaldehído libre debido a la reducida viscosidad de la resina amino. Actualmente se puede conseguir un contenido de formaldehído libre < 0,3 % en peso. A este respecto, los productos comerciales como alcohol la mayoría de las veces contienen metanol, sin embargo, también son conocidos tipos eterificados de forma mixta o completamente butilados.

Las resinas de melamina-formaldehído completamente eterificadas en la práctica se emplean, preferentemente, en revestimientos de envases (revestimientos de latas) y cintas de metal (revestimientos en continuo) a nivel mundial y en NAFTA también para todas las capas del lacado de automóviles.

15 La reducida reactividad térmica en condiciones de secado al horno, tal como 20 minutos a 140 °C, requiere para estas resinas de melamina-formaldehído completamente eterificadas la catálisis con ácidos fuertes. Por ello se obtiene un endurecimiento muy rápido, mediante transesterificación con el aglutinante con liberación de los alcoholes de eterificación una co-red homogénea. Con esta catálisis con ácidos fuertes son posibles tiempos muy cortos de endurecimiento, tal como en resinas de melamina-formaldehído parcialmente metiloladas. Durante la reticulación es posible una emisión de formaldehído que se encuentra claramente por encima del formaldehído libre y que está motivada en la retro-escisión de grupos metilol.

25 El segundo gran grupo de las resinas de melamina-formaldehído parcialmente eterificadas que presentan en la práctica la mayoría de las veces una proporción molar de inclusión melamina:formaldehído:alcohol de 1:3 a 5, 4:2 a 4,3 se caracterizan por una reactividad térmica claramente aumentada en comparación con el primer grupo sin catálisis con ácido. Durante la producción de estos reticulantes tiene lugar una autocondensación que conduce a una mayor viscosidad (menor comportamiento de alto contenido de sólidos) y que dificulta, por ello, la retirada del formaldehído libre durante la destilación. Para estos productos es habitual un contenido de formaldehído libre del 0,5 al 1,5 %, sin embargo, también hay productos con un contenido de formaldehído libre del 0,3 al 3 % en peso. También en este caso están muy extendidos como productos comerciales tipos metilados, butilados así como eterificados de forma mixta. La eterificación con otras sustancias de alquilación está descrita en la bibliografía o está disponible como productos especiales.

35 Los tipos de alto contenido de imino y metilol como un respectivo subgrupo presentan ambos una metilolación incompleta, es decir, proporciones molares de inclusión de formaldehído inferiores a 1:5,5. Los tipos de alto contenido de imino se diferencian de los tipos de metilol, sin embargo, por un alto grado de alquilación, es decir, la parte de los grupos metilol eterificados en los equivalentes de formaldehído incluidos la mayoría de las veces hasta el 80 %, mientras que los tipos de metilol presentan, por norma general, < 70 %.

40 Los ámbitos de uso para las resinas de melamina-formaldehído parcialmente metiloladas se extienden a lo largo de todos los campos de aplicación, también en combinación con tipos HMMM para la adaptación de la reactividad, donde se requieren temperaturas de endurecimiento de 100 a 150 °C. Es posible y es una práctica habitual una catálisis adicional con ayuda de ácidos débiles.

Además de la reacción de la resina amino con el aglutinante tiene lugar una parte claramente mayor de autorreticulación del reticulante consigo mismo. La consecuencia es una elasticidad reducida del sistema total que se tiene que compensar mediante la selección adecuada del compañero de combinación. Por el contrario, es ventajosa la emisión reducida de formaldehído total de los revestimientos producidos a partir de esto.

45 Además de las resinas amino, particularmente resinas de melamina-formaldehído con solo un alcohol de eterificación, los productos eterificados de forma mixta adquieren cada vez más importancia.

50 Otro grupo de las resinas aminoplásticas que se comportan, en estructura y propiedades, de forma muy similar a las resinas de melamina-formaldehído son las resinas de benzoguanamina (resinas de benzoguanamina/formaldehído). Los grupos OH libres pueden estar eterificados también al menos parcialmente con alcoholes inferiores, particularmente alcoholes C1-C4, de forma particularmente preferente metanol o *n*-butanol.

Se tienen que mencionar como otras resinas aminoplásticas, por ejemplo, las resinas de urea, es decir, productos de policondensación de urea y formaldehído (denominación abreviada UF según DIN EN ISO 1043- 1: 2002-6). Los grupos OH libres también pueden estar eterificados al menos en parte con alcoholes inferiores, particularmente alcoholes C1-C4, de forma particularmente preferente metanol o *n*-butanol.

55 En el caso de las resinas aminoplásticas se puede tratar, preferentemente, de resinas de melamina-formaldehído, resinas de benzoguanamina/formaldehído y resinas de urea/formaldehído que pueden estar respectivamente de forma opcional eterificadas al menos parcialmente y que preferentemente están eterificadas al menos parcialmente.

De forma particularmente preferente se trata de resinas de melamina-formaldehído o resinas de benzoguanamina/formaldehído eterificadas al menos parcialmente, de forma muy particularmente preferente de resinas de melamina-formaldehído eterificadas al menos parcialmente.

5 Las resinas de melamina-formaldehído que se pueden emplear de acuerdo con la invención como resinas aminoplásticas están estructuradas, por ejemplo, del siguiente modo:

como se ha mencionado al principio, las resinas de melamina-formaldehído con frecuencia se caracterizan a través de la proporción molar de integración de melamina:formaldehído:alcohol. A este respecto, el alcohol está seleccionado, preferentemente, del grupo compuesto de metanol, etanol, *iso*-butanol y *n*-butanol o sus mezclas, preferentemente está seleccionado del grupo compuesto de metanol y *n*-butanol.

10 Las resinas de melamina-formaldehído que se pueden emplear de acuerdo con la invención pueden presentar una proporción molar de integración de 1:2 a 6:1 a 6, pudiendo concebirse en casos individuales mediante formación de cadenas de oligoformal también una proporción de integración de formaldehído de hasta 8.

Son preferentes proporciones molares de integración de 1:3 a 6:1,5 a 6.

15 Para resinas de melamina-formaldehído eterificadas con metilo son particularmente preferentes proporciones molares de integración de 1:3,6 a 5,7:2,1 a 4,7, son muy particularmente preferentes proporciones molares de integración de 1:5 a 6:3,5 a 6, en particular de 1:5 a 6:4,0 a 5,0.

Para resinas de melamina-formaldehído eterificadas con *n*-butilo son particularmente preferentes proporciones molares de integración de 1:3,2 a 5,7:1,3 a 4, son muy particularmente preferentes proporciones molares de integración de 1:5 a 6:3,5 a 6, en particular de 1:5 a 6:3,5 a 4,5.

20 Las resinas de melamina-formaldehído que se pueden emplear pueden presentar no solo un grupo melamina por policondensado, sino desde luego también varios, preferentemente hasta seis, de forma particularmente preferente hasta cuatro, de forma muy particularmente preferente hasta tres y en particular hasta dos.

Las resinas de benzoguanamina/formaldehído que se pueden emplear de acuerdo con la invención como resinas aminoplásticas están estructuradas, por ejemplo, del siguiente modo

25 También las resinas de benzoguanamina-formaldehído se caracterizan frecuentemente a través de la proporción molar de integración benzoguanamina:formaldehído:alcohol. A este respecto, el alcohol está seleccionado preferentemente del grupo compuesto de metanol, etanol, *iso*-butanol y *n*-butanol o sus mezclas, preferentemente está seleccionado del grupo compuesto de metanol y *n*-butanol.

30 Las resinas de benzoguanamina-formaldehído que se pueden emplear de acuerdo con la invención pueden presentar una proporción molar de integración de 1:1,5 a 4:1 a 4, pudiendo concebirse en casos individuales mediante formación de cadenas de oligoformal también una proporción de integración de formaldehído de hasta 6.

Son preferentes proporciones molares de integración de 1:2 a 4:1,5 a 4.

35 Para resinas de benzoguanamina-formaldehído eterificadas con metilo son particularmente preferentes proporciones molares de integración de 1:2,2 a 3,7:2,1 a 3,0, son muy particularmente preferentes proporciones molares de integración de 1:3 a 4:1,5 a 4, en particular de 1:3 a 4:2,0 a 3,0.

Para resinas de benzoguanamina-formaldehído eterificadas con *n*-butilo son particularmente preferentes proporciones molares de integración de 1:2,2 a 3,7:1,3 a 2, son muy particularmente preferentes proporciones molares de integración de 1:3 a 4:1,5 a 4, en particular de 1:3 a 4:1,5 a 2,5.

40 Las resinas de benzoguanamina-formaldehído que se pueden emplear pueden presentar no solo un grupo benzoguanamina por policondensado, sino desde luego también varios, preferentemente hasta cinco, de forma particularmente preferente hasta cuatro, de forma muy particularmente preferente hasta tres y en particular hasta dos.

Las resinas de urea/formaldehído que se pueden emplear de acuerdo con la invención como resinas aminoplásticas están estructuradas, por ejemplo, del siguiente modo.

45 Las resinas de urea-formaldehído que se pueden emplear de acuerdo con la invención pueden presentar una proporción molar de integración de urea/formaldehído/alcohol de 1:1-4:0,3:3, preferentemente de 1:1-3:0,4-2, de forma particularmente preferente de 1:1,5-2,5:0,5-1,5, de forma muy particularmente preferente de 1:1,6-2,1:0,6-1,3.

A este respecto, el alcohol está seleccionado preferentemente del grupo compuesto de metanol, etanol, *iso*-butanol y *n*-butanol o sus mezclas, está seleccionado preferentemente del grupo compuesto de metanol y *n*-butanol.

50 A las resinas de urea/formaldehído pertenecen también las denominadas ureas de glicolurilo que se producen mediante reacción de glicolurilo, el producto de reacción de glioxal con dos equivalentes de urea, con formaldehído,

opcionalmente eterificado con uno o varios alcoholes.

5 La aplicación sobre el sustrato se puede realizar de forma conocida, por ejemplo, mediante inyección, aplicación con espátula, rasqueta, cepillos, rodillos, cilindros o vertido. El espesor del revestimiento por regla general se encuentra en un intervalo de aproximadamente 3 a 1000 g/m² y, preferentemente, de 10 a 200 g/m². A continuación se retiran los constituyentes volátiles de las dispersiones. Este procedimiento, en caso deseado, se puede repetir una o varias veces.

10 Para retirar el agua contenida en la dispersión, después de la aplicación sobre el sustrato se seca, por ejemplo, en un horno de túnel o mediante ventilación. El secado se puede realizar también mediante radiación NIR, denominándose en el presente documento radiación NIR radiación electromagnética en el intervalo de longitud de onda de 760 nm a 2,5 µm, preferentemente de 900 a 1500 nm. El secado se puede realizar a una temperatura desde temperatura ambiente a 100 °C a lo largo de un periodo de tiempo de pocos minutos hasta varios días.

En particular, la dispersión polimérica de acuerdo con la invención en una forma de realización particular es adecuada como aglutinante para barnices y como aglutinante para pinturas.

15 En la aplicación como barnices de protección contra la corrosión, además de la dispersión polimérica pueden estar contenidos también agentes de protección contra la corrosión, tales como inhibidores de la corrosión o pigmentos activos de protección contra la corrosión.

20 Están indicados ejemplos de inhibidores de la corrosión en "Corrosion Inhibitors. 2ª edición. An industrial Guide", Ernest W. Flick, Ed: William Andrew Inc ISBN: 978-0-8155-1330-8. Son inhibidores de la corrosión preferentes hexamina, benzotriazol, fenilenediamina, dimetiletanolamina, polianilina, nitrito sódico, aldehído cinámico, productos de condensación de aldehídos y aminas (iminas), cromatos, nitritos, fosfatos, hidrazina y ácido ascórbico.

25 Son ejemplos de pigmentos de protección contra la corrosión ortofosfatos de cinc modificados (por ejemplo, HEUCOPHOS® ZPA, ZPO y ZMP), polifosfatos (por ejemplo, HEUCOPHOS® ZAPP, SAPP, SRPP y CAPP), WSA anticorrosivos de amplio espectro (por ejemplo, HEUCOPHOS® ZAMPLUS y ZCPPLUS) y pigmentos de silicato modificados (por ejemplo, HEU-COSIL® CTF, Halox® 750), por ejemplo, de la empresa Heubach GmbH, así como borofosfato de bario (por ejemplo, Halox® 400), fosfosilicatos de bario (por ejemplo, Halox® BW-111, Halox® BW-191), borosilicatos de calcio (por ejemplo, Halox® CW-291, CW-22/221, CW-2230), fosfosilicato de calcio (por ejemplo, Halox® CW-491), fosfosilicato de estroncio (por ejemplo Halox® SW-111) o fosfosilicato de estroncio-cinc (por ejemplo, Halox® SZP-391) de la empresa Halox®.

30 En el caso del tipo de metal en principio se puede tratar de metales discrecionales. En particular se trata, sin embargo, de los metales o aleaciones que se emplean habitualmente como materiales de construcción metálicos y que se tienen que proteger contra la corrosión.

35 Con las dispersiones poliméricas se tratan para la protección contra la corrosión como sustratos las superficies de hierro, acero, Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al. La superficie puede estar no revestida, estar revestida con cinc, aluminio o sus aleaciones, cincada a la llama, cincada galvánicamente, sherardizada o estar pre-revestida con imprimaciones.

40 En particular, en el caso de las superficies se trata de hierro, acero, cinc, aleaciones de cinc, aluminio o aleaciones de aluminio. El acero puede contener los componentes de aleación habituales conocidos por el experto. A este respecto se puede tratar de superficies de cuerpos compuestos por completo de dichos metales o aleaciones. Sin embargo, se puede tratar también de la superficie de cuerpos revestidos con Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al, pudiendo estar el cuerpo compuesto de otros materiales, por ejemplo, de otros metales, aleaciones, polímeros o materiales compuestos. En una forma de realización preferente de la invención se trata de superficies de acero o de superficies de acero cincadas y/o aluminizadas.

45 El experto conoce aleaciones de cinc o de aluminio. Los constituyentes típicos de aleaciones de cinc comprenden, en particular, Al, Pb, Si, Mg, Sn, Cu o Cd. Los constituyentes típicos de aleaciones de aluminio comprenden, en particular, Mg, Mn, Si, Zn, Cr, Zr, Cu o Ti. La expresión "aleación de cinc" también debe incluir las aleaciones de Al/Zn en las que Al y Zn están presentes en una cantidad aproximadamente igual. Dependiendo del fin deseado de aplicación, el experto selecciona el tipo y la cantidad de los constituyentes de la aleación. Los revestimientos de Zn o de aluminio se pueden aplicar sobre acero, por ejemplo, mediante procedimientos de inmersión en masa fundida, por ejemplo, cincado a la llama o mediante sherardización. Siempre que la pieza constructiva sea inmóvil o la geometría de la pieza constructiva no lo permita, se pueden aplicar capas correspondientes también mediante proyección térmica (cincado por proyección, aluminizado por proyección).

50 Mediante las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención se pueden proteger contra la corrosión en particular superficies metálicas que durante el uso están en contacto con aire atmosférico, sin embargo, también se puede tratar de superficies que durante el uso están en contacto con agua, tierra u otros medios corrosivos.

55 En el caso de las superficies metálicas que se tienen que proteger mediante las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención y las masas de revestimiento contra la corrosión, se puede tratar, en principio, de superficies

discrecionales. Sin embargo, preferentemente se trata de las superficies de estructuras metálicas o construcciones de metal o las piezas constructivas necesarias para ello. Las construcciones de metal o las estructuras se unen habitualmente a partir de acero de construcción, tales como vigas de acero, tubos de acero o chapas de acero mediante remachado, soldadura o enroscadura hasta dar las correspondientes construcciones. En una forma de realización de la invención, en el caso de los objetos revestidos se puede tratar de construcciones metálicas inmóviles tales como, por ejemplo, edificios, puentes, mástiles de electricidad, depósitos, contenedores, edificios, conductos, centrales energéticas, instalaciones químicas, barcos, grúas, postes, paredes de tablestacas, armaduras, tubos, depósitos, piezas de empalme, bridas, acoplamientos, naves, techos y acero de construcción. En esta forma de realización, los revestimientos de protección contra la corrosión habitualmente se aplican mediante extensión o se aplican mediante pulverización en el lugar. A este respecto se puede tratar de una primera protección o de una reparación. El secado y el endurecimiento de tales revestimientos de protección contra la corrosión se realiza en condiciones atmosféricas, es decir, a temperatura ambiente así como en presencia de aire y la humedad habitual del aire. La humedad relativa del aire puede ser discrecional, preferentemente está entre el 10 y el 80 % y de forma particularmente preferente entre el 30 y el 70 %. Dependiendo del grado de protección requerido se denomina la protección contra la corrosión de superficies mediante pinturas de protección contra la corrosión también protección ligera, media y fuerte contra la corrosión.

Sin embargo, siempre que sea posible se prefiere secar al horno las masas de revestimiento de acuerdo con la invención a temperatura elevada y obtener, de este modo, revestimientos de protección contra la corrosión.

Las dispersiones poliméricas y las masas de revestimiento de acuerdo con la invención se pueden usar como o en preparaciones para el tratamiento de superficies metálicas.

Esto se puede realizar en la protección ligera, media o fuerte contra la corrosión, por ejemplo, mediante pulverización o pintado, endureciendo la pintura a continuación en condiciones atmosféricas. Evidentemente se pueden aplicar también varias capas de pintura o revestimientos con composición igual o distinta sucesivamente. El espesor total (seco) de tales capas de pintura de protección contra la corrosión se determina por el experto dependiendo de las propiedades deseadas de la capa de protección contra la corrosión. Por ejemplo, asciende al menos a 25 μm , por norma general al menos a 40 μm , preferentemente al menos a 50 μm , de forma particularmente preferente al menos a 60 μm y de forma muy particularmente preferente al menos a 80 μm , en particular al menos a 100 μm , especialmente al menos a 125 μm , frecuentemente al menos a 150 μm e incluso al menos a 175 μm o al menos a 200 μm . El límite superior para el espesor total de capa, es decir, el espesor de todas las capas de protección contra la corrosión aplicadas juntas asciende a 2 mm, preferentemente a menos de 1,5 mm, de forma particularmente preferente a menos de 1 mm, de forma muy particularmente preferente a menos de 800 μm y en particular a menos de 500 μm .

La aplicación de los barnices de acuerdo con la invención se puede realizar de forma discrecional, por ejemplo, mediante pintado o inyección.

El procedimiento de endurecimiento depende de la naturaleza del reticulante y, por norma general, se realiza en condiciones atmosféricas.

La temperatura requerida para el endurecimiento depende en particular del reticulante empleado. Los reticulantes muy reactivos pueden endurecer a temperaturas menores que los reticulantes menos reactivos.

La expresión "protección contra la corrosión atmosférica" en el marco de la presente invención significa que el revestimiento que contiene al menos una dispersión polimérica de acuerdo con la invención tiene un espesor de capa después del secado de al menos 40 μm , preferentemente al menos 50 μm , de forma particularmente preferente al menos 60 μm y de forma muy particularmente preferente al menos 80 μm y un espesor de capa de hasta 2 mm, preferentemente menos de 1,5 mm, de forma particularmente preferente menos de 1 mm, de forma muy particularmente preferente menos de 800 μm y en particular menos de 500 μm , endureciendo la masa de revestimiento después de la aplicación sobre la superficie en las condiciones ambientales habituales, es decir, aproximadamente a temperatura ambiente o ambiental con presencia de aire así como la humedad habitual del aire sin el uso de aparatos o equipos adicionales. Las temperaturas de endurecimiento típicas, dependiendo del entorno, son de más de 0 a 40 °C, preferentemente de 5 a 35 °C, de forma particularmente preferente de 10 a 30 °C y de forma muy particularmente preferente de 15 a 25 °C en presencia de aire y de la humedad habitual del aire. La humedad relativa del aire puede ser discrecional, preferentemente está entre 10 y el 80 % y de forma particularmente preferente entre el 30 y el 70 %. Para el experto es evidente que el tiempo hasta el endurecimiento completo de un mismo sistema de aglutinante, dependiendo de las condiciones ambientales realmente existentes, puede ser diferente.

En otra forma de realización, las dispersiones poliméricas y las masas de revestimiento de acuerdo con la invención se pueden emplear en barnices transparentes y en los denominados revestimientos directos al metal. Los primeros se caracterizan por prescindir de cualquier pigmento, los últimos no presentan pigmentos de protección contra la corrosión, se aplican en monocapa sobre el metal y se aplican, particularmente, cuando adicionalmente a un efecto de protección contra la corrosión se requiere también resistencia a productos químicos o brillo. Los espesores de capa seca típicos ascienden a 15 a 200 μm , preferentemente a 20 a 100 μm y de forma particularmente preferente a

20 a 80 μm .

5 Las masas de revestimiento de acuerdo con la invención, particularmente las mezclas de resinas de melamina-formaldehído y las dispersiones poliméricas o resinas de urea-formaldehído y las dispersiones poliméricas se secan a una temperatura entre temperatura ambiente y 200 °C, preferentemente de 100 a 150 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 1 minuto a 40 minutos, preferentemente de 10 a 25 minutos.

De forma particularmente preferente se usan las dispersiones y preparaciones de acuerdo con la invención en agentes de protección contra la corrosión que se emplean en categorías de corrosividad C2 (de acuerdo con DIN EN ISO 12944) o superior, preferentemente en las categorías de corrosividad C3 o superior y de forma particularmente preferente en las categorías de corrosividad C4 o superior.

10 A este respecto están definidas las categorías de corrosividad de acuerdo con DIN EN ISO 12944 con respecto a la pérdida de masa referida a la superficie o a la disminución del espesor después del primer año de la extracción del almacén del siguiente modo con acero sin aleación o en el caso de cinc:

C2 (poco corrosivo):	acero sin aleación:	pérdida de masa > 10 - 200 g/m^2 pérdida de espesor > 1,3 - 25 μm
	cinc:	pérdida de masa > 0,7 - 5 g/m^2 pérdida de espesor > 0,1 - 0,7 μm
C3 (moderadamente corrosivo):	acero sin aleación:	pérdida de masa > 200 - 400 g/m^2 pérdida de espesor > 25 - 50 μm
	cinc:	pérdida de masa > 5 - 15 g/m^2 pérdida de espesor > 0,7 - 2,1 μm
C4 (intensamente corrosivo):	acero sin aleación:	pérdida de masa > 400 - 650 g/m^2 pérdida de espesor > 50 - 80 μm
	cinc:	pérdida de masa > 15 - 30 g/m^2 pérdida de espesor > 2,1 - 4,2 μm
C5-I/M (muy intenso):	acero sin aleación:	pérdida de masa > 650 - 1500 g/m^2 pérdida de espesor > 80 - 200 μm
	cinc:	pérdida de masa > 30 - 60 g/m^2 pérdida de espesor > 4,2 - 8,4 μm

15 Las pinturas, también denominadas pinturas de dispersión, son uno de los mayores grupos de productos de la industria del barniz y de la pintura (véase Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. ed., volumen 15, Verlag Chemie, Weinheim 1978, pág. 665). Por norma general, las pinturas de dispersión contienen como aglutinante un polímero formador de película y como constituyente colorante al menos un pigmento inorgánico, además cargas y coadyuvantes inorgánicos tales como antiespumantes, espesantes, humectantes y eventualmente coadyuvantes de formación de película.

20 Otra propiedad importante de las dispersiones poliméricas es la buena antiadherencia de las pinturas, por ello se entiende una reducida adhesión de la película de pintura consigo misma con carga de presión y temperatura elevada (buena antiadherencia).

25 Las pinturas de acuerdo con la invención (pinturas de dispersión) contienen pigmentos y cargas preferentemente en tales cantidades que la concentración de pigmento en volumen (CPV) es del 10 % al 85 %, de forma particularmente preferente del 10 % al 55 % y de forma muy particularmente preferente del 10 al 40 %. Además es posible emplear los mismos como barnices transparentes sin pigmentos.

30 Son pigmentos típicos, por ejemplo, dióxido de titanio, preferentemente en la forma de rutilo, sulfato de bario, óxido de cinc, sulfuro de cinc, carbonato de plomo básico, trióxido de antimonio, litopones (sulfuro de cinc + sulfato de bario). Sin embargo, las pinturas de dispersión pueden contener también pigmentos de color, por ejemplo, óxidos de hierro, negro de humo, grafito, pigmentos luminiscentes, amarillo de cinc, verde de cinc, azul ultramarino, negro de manganeso, negro de antimonio, violeta de manganeso, azul de Prusia o verde de Schweinfurt. Además de los pigmentos inorgánicos, las pinturas de dispersión de acuerdo con la invención pueden contener también pigmentos de color orgánicos, por ejemplo, sepia, gutagamba, marrón de Kassel, rojo toluidina, pararrojo, amarillo Hansa, índigo, colorantes azo, colorantes antraquinoides e indigoides así como dioxazina, pigmentos de quinacridona, ftalocianina, isoindolinona y de complejos metálicos.

35 Las cargas adecuadas comprenden aluminosilicatos, tales como feldspatos, silicatos, tales como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos alcalinotérreos, tales como carbonato cálcico, por ejemplo, en forma de calcita o creta, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos alcalinotérreos, tales como sulfato cálcico, dióxido de silicio, etc. Las cargas se pueden emplear como componentes individuales. Sin embargo, en la práctica han dado un resultado

particularmente bueno las mezclas de cargas, por ejemplo, carbonato cálcico/caolín, carbonato cálcico/talco.

5 Para el aumento del poder cubriente y para ahorrar pigmentos blancos se emplean frecuentemente cargas de partícula fina, por ejemplo, carbonato cálcico de partícula fina o mezclas de distintos carbonatos cálcicos con distintos tamaños de partícula. Para ajustar el poder cubriente del tono de color y de la intensidad de color se emplean, preferentemente, mezclas de pigmentos de color y cargas.

10 Además, a partir de las dispersiones de polímero acuosas de acuerdo con la invención son accesibles de forma sencilla (por ejemplo, liofilización o secado por pulverización) los correspondientes polvos de polímero. Estos polvos de polímero accesibles de acuerdo con la invención se pueden emplear también como componentes durante la producción de adhesivos, pegamentos para juntas, revoques de plástico, masas para estucar papel, no tejidos de fibras, agentes de pintura y agentes de revestimiento para sustratos orgánicos así como para modificar aglutinantes minerales.

Otro objeto de la presente invención son masas de revestimiento de uno y dos componentes que contienen

- al menos una dispersión polimérica de acuerdo con la invención como aglutinante,
- opcionalmente al menos otro aglutinante,
- 15 - opcionalmente al menos un reticulante seleccionado del grupo compuesto de poliisocianatos, resinas de melamina-formaldehído y resinas de urea-formaldehído,
- opcionalmente al menos un pigmento,
- opcionalmente al menos un inhibidor de la corrosión.

20 Otro objeto de la presente invención es el uso de tales masas de revestimiento de dos componentes para la protección contra la corrosión, preferentemente en la protección ligera, media o fuerte contra la corrosión, de forma particularmente preferente en la protección media o fuerte contra la corrosión.

Las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención se pueden formular junto con un reticulante como masa de revestimiento de dos componentes. Por ejemplo, estas masas de revestimiento de dos componentes pueden estar compuestas del siguiente modo:

- 25 - del 20 al 80 %, preferentemente del 25 al 70 y de forma particularmente preferente del 30 al 50 % en peso de la al menos una dispersión polimérica de acuerdo con la invención como aglutinante (con respecto al contenido de sólidos),
- del 0 al 50, preferentemente del 5 al 40, de forma particularmente preferente del 10 al 30 % en peso del al menos otro aglutinante opcional,
- 30 - del 20 al 80 % en peso, preferentemente del 25 al 70 y de forma particularmente preferente del 30 al 50 % en peso del al menos un reticulante seleccionado del grupo compuesto de poliisocianatos, resinas de melamina-formaldehído y resinas de urea-formaldehído,
- del 0 al 50, preferentemente del 10 al 40, de forma particularmente preferente del 15 al 30 % en peso del al menos un pigmento,
- 35 - del 0 al 10, preferentemente del 0,1 al 8 y de forma particularmente preferente del 0,5 al 5 % en peso del al menos un inhibidor de la corrosión opcional,

con la condición de que la suma de todos los constituyentes ascienda siempre al 100 % en peso.

40 Sin embargo, también es posible formular las dispersiones poliméricas sin un reticulante como masa de revestimiento de un componente. En este caso, estas masas de revestimiento de un componente pueden estar compuestas del siguiente modo:

- del 20 al 100 % en peso, preferentemente del 25 al 90 y de forma particularmente preferente del 30 al 80 % en peso de la al menos una dispersión polimérica de acuerdo con la invención como aglutinante (con respecto al contenido de sólidos),
- del 0 al 50, preferentemente del 5 al 40, de forma particularmente preferente del 10 al 30 % en peso del al menos otro aglutinante opcional,
- 45 - del 0 al 50, preferentemente del 10 al 40, de forma particularmente preferente del 15 al 30 % en peso del al menos un pigmento,
- del 0 al 10, preferentemente del 0,1 al 8 y de forma particularmente preferente del 0,5 al 5 % en peso del al menos un inhibidor de la corrosión opcional,

50 con la condición de que la suma de todos los constituyentes ascienda siempre al 100 % en peso.

55 En el caso de los otros aglutinantes como las dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención se puede tratar, por ejemplo, de poli(acrilato)s, poli(éster)es, poli(éter)es, poli(uretano)s miscibles con agua, diluibles con agua, basados en agua; poli(urea)s; poli(éster)poli(acrilato)s; poli(éster)poli(uretano)s; poli(uretano)poli(acrilato)s, resinas alquídicas modificadas con poli(uretano); poli(éster)poli(uretano)s modificados con ácido graso, copolímeros con éteres de alilo, polímeros de injerto de los grupos de sustancias mencionados con, por ejemplo, diferentes temperaturas de transición vítrea así como mezclas de los aglutinantes mencionados. Se prefieren poli(acrilato)s, poli(éster)es y

polioluretanos.

Son índices de OH preferentes de estos otros aglutinantes, medidos según DIN 53240-2 (potenciométricamente) 40-350 mg KOH/g de resina sólida para poliéster, preferentemente 80-180 mg de KOH/g de resina sólida y 15-250 mg KOH/g de resina sólida para poliácridatos, preferentemente 80-160 mg KOH/g.

- 5 Adicionalmente, estos otros aglutinantes pueden presentar un índice de acidez de acuerdo con DIN EN ISO 3682 (potenciométricamente) de hasta 200 mg KOH/g, de forma particularmente preferente hasta 150 y de forma muy particularmente preferente hasta 100 mg KOH/g.

Son otros aglutinantes particularmente preferentes poliácridatos y poliésteres.

- 10 Los poliácridatos presentan, preferentemente, un peso molecular M_n de al menos 500, de forma particularmente preferente de al menos 1200 g/mol. El peso molecular M_n en principio puede ser ilimitado hacia arriba, preferentemente ser de hasta 50.000, de forma particularmente preferente hasta 20.000 g/mol, de forma muy particularmente preferente hasta 10.000 g/mol y en particular hasta 5.000 g/mol. Son otros aglutinantes, por ejemplo, poliésteres tal como se pueden obtener, por ejemplo, mediante condensación de ácidos policarboxílicos, en particular ácidos dicarboxílicos con polioles, en particular dioles. Para garantizar una funcionalidad apropiada para la polimerización del poliéster se emplean parcialmente también trioles, tetrales, al igual que triácidos, etc.

- 15 Los poliésteres son conocidos, por ejemplo, por Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. edición, volumen 19, pág. 62 a 65. Preferentemente se emplean poliésteres que se obtienen mediante reacción de alcoholes dihidroxílicos con ácidos carboxílicos dihidroxílicos. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres se pueden usar también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácido policarboxílico de alcoholes inferiores o sus mezclas para la preparación de los poliésteres. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos y opcionalmente estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno y/o ser insaturados.

- 20 Opcionalmente, las masas de revestimiento pueden contener también al menos un disolvente que actúa, preferentemente, como coadyuvante de formación de película. Para esto se consideran, por ejemplo, compuestos aromáticos tales como nafta disolvente, benceno, tolueno, xileno o mezclas de hidrocarburos aromáticos tales como se comercializan, por ejemplo, como Solvesso®100, 150 o 200, clorobenceno, ésteres tal como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de metilglicol, acetato de etilglicol, acetato de metoxipropilo, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol-monoisobutirato (Texanol® de la empresa Eastman), acetato de monometiléter de dipropilenglicol, acetato de monoetiléter de propilenglicol, acetato de monometiléter de propilenglicol, éter tal como butilglicol, tetrahidrofurano, dioxano, éter de etilglicol, monoetiléter de dietilenglicol, monometiléter de dietilenglicol, mono-*n*-butiléter de dietilenglicol, mono-*n*-hexiléter de dietilenglicol, dietiléter de dietilenglicol, dimetiléter de dietilenglicol, di-*n*-butiléter de dietilenglicol, di-*n*-hexiléter de dietilenglicol, bis-2-etil-hexiléter de etilenglicol, di-*n*-butiléter de etilenglicol, di-*n*-hexiléter de etilenglicol, di-*n*-propiléter de etilenglicol, dimetiléter de dipropilenglicol, monometiléter de dipropilenglicol, mono-*n*-butiléter de dipropilenglicol, mono-*n*-propiléter de dipropilenglicol, mono-*terc*-butiléter de dipropilenglicol, di-*terc*-butiléter de dipropilenglicol, monoetiléter de propilenglicol, monometiléter de propilenglicol, mono-*n*-propiléter de propilenglicol, monofeniléter de propilenglicol, mono-*terc*-butiléter de propilenglicol, difeniléter de propilenglicol, mono-*n*-butiléter de propilenglicol, monometiléter de tripropilenglicol y poli(alil glicidil éter) cetona tales como acetona, metiletilcetona, disolventes que contienen halógeno tales como cloruro de metileno o tricloromonofluoroetano u otros, tales como, por ejemplo, alcohol bencílico, ftalato de dibutilo, propilenglicol, fosfato de tris(butoxietilo).

La invención se ha de explicar mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

- 45 El contenido de sólidos se determinó de forma general secándose una cantidad definida de la dispersión de polímero acuosa (aproximadamente 1 g) en un crisol de aluminio con un diámetro interno de aproximadamente 5 cm a 140 °C en una estufa de secado hasta la constancia de peso. Se llevaron a cabo dos mediciones por separado. Los valores indicados en los ejemplos representan el valor medio de los dos resultados de medición correspondientes.

La viscosidad de las dispersiones obtenidas se determinó dinámicamente a 23 °C y con un gradiente de velocidad de 100 s⁻¹ de acuerdo con DIN EN ISO 3219.

Preparación de dispersiones de polímero acuosas

Ejemplo 1 (E1):

- 50 En un recipiente de polimerización equipado con equipos de dosificación y regulación de la temperatura se dispusieron a de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) en atmósfera de nitrógeno

290,9 g	de agua desionizada y
12,0 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato sódico

y se calentaron con agitación hasta 80 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadieron 25,7 g de una solución acuosa

al 7 % en peso de peroxodisulfato sódico y se agitó durante 2 minutos. A continuación, manteniendo la temperatura se añadió mediante dosificación de forma continua la alimentación 1 en el intervalo de 40 minutos con un caudal másico constante. Después del final de la alimentación 1 se añadieron 12 g de agua a la mezcla de polimerización. Después se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización todavía durante 10 minutos a 80 °C.

5 Después de esto se añadieron a la mezcla de polimerización 3,1 g de una solución acuosa al 3 % en peso de amoniaco.

Después se añadió mediante dosificación de forma continua en el intervalo de 90 minutos con un caudal másico constante la alimentación 2.

10 Después de la finalización de la alimentación 2 se añadieron 12 g de agua a la mezcla de polimerización. Después se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización todavía durante 100 minutos a 80 °C.

A continuación, la dispersión de polímero acuosa obtenida se enfrió a temperatura ambiente, se mezcló con 62,9 g de agua desionizada y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

76,2 g	de agua desionizada
3,0 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato sódico
2,16 g	de tioglicolato de etilhexilo
13,5 g	de metacrilato de hidroxietilo
13,5 g	de acrilato de butilo
13,5 g	de estireno
94,5 g	de metacrilato de metilo

Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

124,4 g	de agua desionizada
6,0 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato sódico
157,5 g	de acrilato de <i>n</i> -butilo
157,5 g	de metacrilato de metilo

15 La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 42,5 % en peso. El diámetro de partícula promedio en peso de la dispersión de polímero ascendió a 78 nm. La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un índice de hidroxilo de 6 mg KOH/g y un índice de acidez de 0,3 mg KOH/g.

Ejemplo comparativo 1 (C1):

20 La preparación del Ejemplo comparativo 1 se realizó de forma análoga a la preparación del Ejemplo 1 con la diferencia de que en la alimentación 1 se emplearon 13,5 g de ácido metacrílico en lugar del metacrilato de hidroxietilo y que en lugar de 3,1 g de una solución acuosa al 3 % en peso de amoniaco se añadieron 5,0 g de una solución acuosa al 3 % en peso de amoniaco.

La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido en sólidos del 42,6 % en peso. El diámetro de partícula promedio en peso de la dispersión de polímero ascendió a 74 nm.

25 Si se determina la absorción de agua (inmersión de las películas en agua a lo largo de 24 h y determinación del cambio de peso) de las películas libres que se pueden obtener mediante vertido de las dispersiones en un molde de caucho y secado a temperatura ambiente hasta la constancia de peso, entonces se muestra que la absorción de agua para el Ejemplo 1 se encuentra claramente por debajo de la del Ejemplo comparativo 1 (para C1 es mayor del 30 % con respecto al peso de la película seca, para B1 es menor del 10 % con respecto al peso de la película seca).

30 Ejemplo 2 (E2):

En un recipiente de polimerización equipado con equipos de dosificación y regulación de la temperatura se dispusieron a de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) en atmósfera de nitrógeno

289,6 g	de agua desionizada y
12,0 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato sódico
1,1 g	de una solución acuosa al 25 % en peso de amoniaco

35 y se calentaron con agitación hasta 80 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadieron 25,7 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato sódico y se agitó durante dos minutos. A continuación, manteniendo la temperatura se añadió mediante dosificación de forma continuada la alimentación 1 en el intervalo de 40 minutos con caudal másico constante. Después del final de la alimentación 1 se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización todavía durante 10 minutos a 80 °C. Después se añadieron mediante dosificación de forma continua a

la mezcla de polimerización 13,5 g de una solución acuosa al 2 % en peso de amoníaco en el intervalo de 10 minutos con caudal másico constante.

Después, en el intervalo de 90 minutos se añadió mediante dosificación de forma continua con caudal másico constante la alimentación 2.

- 5 Después de la finalización de la alimentación 2 se añadieron 12 g de agua a la mezcla de polimerización. Después se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización todavía durante 100 minutos a 80 °C.

A continuación se enfrió la dispersión de polímero acuosa obtenida a temperatura ambiente, se mezcló con 57,8 g de una solución acuosa al 18,7 % en peso de dihidrazida de ácido adípico y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

33,0 g	de agua desionizada
3,0 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato sódico
2,16 g	de tioglicolato de etilhexilo
54,0 g	de una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida
10,8 g	de monoacrilato de butanodiol
13,5 g	de acrilato de <i>n</i> -butilo
13,5 g	de estireno
86,4 g	de metacrilato de metilo

- 10 Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

116,5 g	de agua desionizada
6,0 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato sódico
54,0 g	de una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida
217,8 g	de acrilato de <i>n</i> -butilo
86,4 g	de metacrilato de metilo

La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 42,5 % en peso. El diámetro de partículas promedio en peso de la dispersión de polímero ascendió a 91 nm. La viscosidad se determinó con 39 mPas.

Ejemplo comparativo 2 (C2):

- 15 En un recipiente de polimerización equipado con equipos de dosificación y regulación de la temperatura se dispusieron a de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) en atmósfera de nitrógeno

289,6 g	de agua desionizada y
12,0 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato sódico
1,1 g	de una solución acuosa al 25 % en peso de amoníaco

- 20 y se calentaron con agitación a 80 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadieron 25,7 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato sódico y se agitó durante 2 minutos. A continuación, manteniendo la temperatura se añadió mediante dosificación de forma continua la alimentación 1 en el intervalo de 150 minutos con caudal másico constante. Después, a la mezcla de polimerización se añadieron mediante dosificación de forma continua 13,5 g de una solución acuosa al 2 % en peso de amoníaco en el intervalo de 10 minutos con caudal másico constante.

Después se añadieron 12 g de agua a la mezcla de polimerización. Después se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización todavía durante 90 minutos a 80 °C.

- 25 A continuación, la dispersión de polímero acuosa obtenida se enfrió a temperatura ambiente, se mezcló con 57,8 g de una solución acuosa al 18,7 % en peso de dihidrazida de ácido adípico y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

149,5 g	de agua desionizada
9,0 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato sódico
2,16 g	de tioglicolato de etilhexilo
108,0 g	de una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida
10,8 g	de monoacrilato de butanodiol
231,3 g	de acrilato de <i>n</i> -butilo
13,5 g	de estireno
172,8 g	de metacrilato de metilo

La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 42,6 % en peso. El diámetro de partícula promedio en peso de la dispersión de polímero ascendió a 77 nm. La viscosidad se determinó con 75

mPas.

Con esta dispersión de polímero se obtuvieron, a diferencia de con la preparada según el Ejemplo 2, únicamente películas turbias.

Ejemplo 3 (E3):

- 5 En un recipiente de polimerización equipado con equipos de dosificación y regulación de la temperatura se dispusieron a de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) en atmósfera de nitrógeno

290,9 g	de agua desionizada y
14,4 g	de Adeka® Reasoap® SR-1025 (Asahi Denka Co)

- 10 y se calentaron con agitación a 80 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadieron 25,7 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato sódico y se agitó durante dos minutos. A continuación, manteniendo la temperatura se añadió mediante dosificación de forma continua la alimentación 1 en el intervalo de 40 minutos con caudal másico constante. Después del final de la alimentación 1 se añadieron a la mezcla de polimerización 12,0 g de agua desionizada. A continuación se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización todavía durante 10 minutos a 80 °C. Después se añadieron mediante dosificación de forma continua a la mezcla de polimerización 1,9 g de una solución acuosa al 3 % en peso de amoníaco en el intervalo de 10 minutos con caudal másico constante.

- 15 Después, en el intervalo de 90 minutos con caudal másico constante se añadió mediante dosificación de forma continua la alimentación 2. 40 minutos después del inicio de la alimentación 2 se añadieron mediante dosificación de forma continua, en paralelo a la alimentación 2 en curso, a la mezcla de polimerización 0,9 g de una solución acuosa al 3 % en peso de amoníaco en el intervalo de 10 minutos con caudal másico constante.

- 20 Después de la finalización de la alimentación 2 se añadieron 12 g de agua a la mezcla de polimerización. Después se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización todavía durante 90 minutos a 80 °C. Después se añadieron mediante dosificación de forma continua a la mezcla de polimerización 1,7 g de una solución acuosa al 5 % en peso de amoníaco en el intervalo de 10 minutos con caudal másico constante.

A continuación, la dispersión de polímero acuosa obtenida se enfrió a temperatura ambiente, se mezcló con 40,9 g de una solución acuosa al 13,2 % en peso de dihidrazida de ácido adípico y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

33,1 g	de agua desionizada
3,6 g	de Adeka® Reasoap® SR-1025 (Asahi Denka Co)
2,16 g	de tioglicolato de etilhexilo
54,0 g	de una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida
10,8 g	de metacrilato de hidroxietilo
13,5 g	de estireno
99,9 g	de metacrilato de metilo

- 25 Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

162,8 g	de agua desionizada
7,2 g	de Adeka® Reasoap® SR-1025 (Asahi Denka Co)
217,8 g	de acrilato de <i>n</i> -butilo
97,2 g	de metacrilato de metilo

La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 42,6 % en peso. El diámetro de partícula promedio en peso de la dispersión de polímero ascendió a 97 nm. La viscosidad se determinó con 42 mPas.

Ejemplo 4 (E4):

- 30 En un recipiente de polimerización equipado con equipos de dosificación y regulación de la temperatura se dispusieron a de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) en atmósfera de nitrógeno

493,5 g	de agua desionizada
9,0 g	de BASF Lipamin OK

- 35 y se calentaron con agitación a 70 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadieron 154,3 g de una solución acuosa al 7 % en peso de Azostarter V 50 (empresa Wako Chemicals GmbH) y se agitó durante cinco minutos. A continuación, manteniendo la temperatura se añadió mediante dosificación de forma continua la alimentación 1 en el intervalo de 40 minutos con caudal másico constante. Después del final de la alimentación 1 se añadieron a la mezcla de polimerización 24,0 g de agua desionizada. A continuación se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización todavía durante 20 minutos a 70 °C.

Después se añadió mediante dosificación de forma continua en el intervalo de 90 minutos con caudal másico constante la alimentación 2.

Después de la finalización de la alimentación 2 se añadieron 24 g de agua a la mezcla de polimerización. Después se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización todavía durante 100 minutos a 70 °C.

- 5 A continuación, la dispersión de polímero acuosa obtenida se enfrió a temperatura ambiente, se mezcló con 115,5 g de una solución acuosa al 18,7 % en peso de dihidrazida de ácido adípico y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

66,0 g	de agua desionizada
2,25 g	de BASF Lipamin® OK
4,32 g	de tioglicolato de etilhexilo
108,0 g	de una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida
21,6 g	de monoacrilato de butanodiol
27,0 g	de estireno
172,8 g	de metacrilato de metilo

Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

285,9 g	de agua desionizada
4,5 g	de BASF Lipamin® OK
108,0 g	de una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida
435,6 g	de acrilato de <i>n</i> -butilo
172,8 g	de metacrilato de metilo

- 10 La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 41,6 % en peso. El diámetro de partícula promedio en peso de la dispersión de polímero ascendió a 140 nm. La viscosidad se determinó con 10 mPas.

Ejemplo 5 (E5):

- 15 La preparación del Ejemplo 5 se realizó de forma análoga a la preparación del Ejemplo 1 con la diferencia de que en la alimentación 1 se emplearon, en lugar de 13,5 g de acrilato de *n*-butilo, 85,5 g de acrilato de *n*-butilo y, en lugar de 86,4 g de metacrilato de metilo, 14,4 g de metacrilato de metilo, que en lugar de 57,8 g de una solución acuosa al 18,7 % en peso de dihidrazida de ácido adípico se emplearon 45,0 g de una solución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico y que en la alimentación 2 estaba compuesta de una mezcla homogénea de:

159,7 g	de agua desionizada
6,0 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato sódico
315,0 g	de acrilato de etilhexilo.

- 20 La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 40,2 % en peso. El diámetro de partícula promedio en peso de la dispersión de polímero ascendió a 93 nm. La viscosidad de la dispersión de polímero obtenida se encontraba en 73 mPas. Mediante, por ejemplo, aplicación con rasqueta de la dispersión sobre una placa de vidrio (mediante una rasqueta de caja, 200 µm de espesor de película en húmedo) y secado a temperatura ambiente a lo largo de 24 h se pudo obtener una película pegajosa.

Ejemplo 6 (E6):

- 25 La preparación del Ejemplo 6 se realizó de forma análoga a la preparación del Ejemplo 3 con la diferencia de que en lugar de 14,4 g de Adeka® Reasoap® SR-1025 se dispusieron 12,0 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato sódico, que en lugar de 40,9 g de una solución acuosa al 13,2 % en peso de dihidrazida de ácido adípico se emplearon 48,1 g de una solución acuosa al 26,2 % en peso de dihidrazida de ácido adípico, que la alimentación 1 estaba compuesta de una mezcla homogénea de:

77,0 g	de agua desionizada
6,9 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato sódico
126,0 g	de una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida
9,0 g	de metacrilamida
25,2 g	de metacrilato de hidroxietilo
22,5 g	de estireno
233,1 g	de metacrilato de metilo

y la alimentación 2 estaba compuesta de una mezcla homogénea de:

64,6 g	de agua desionizada
--------	---------------------

2,7 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato sódico
135,0 g de acrilato de *n*-butilo

5 Además, como otra diferencia la alimentación 1 se añadió mediante dosificación de forma uniforme en lugar de en 40 minutos, en 90 minutos, la alimentación 2 se añadió mediante dosificación de forma uniforme en lugar de en 90 minutos, en 40 minutos. Las adiciones de respectivamente 12,0 g de agua desionizada se realizaron después de los finales de alimentación de las alimentaciones 1 y 2, la adición de la solución acuosa de amoníaco se realizó con la misma separación con respecto al comienzo de la reacción que en el Ejemplo 3.

La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 42,4 % en peso. El diámetro de partícula promedio en peso de la dispersión de polímero ascendió a 99 nm. La viscosidad de la dispersión de polímero obtenida se encontraba en 39 mPas.

Ejemplo 7 (E7):

10 La preparación del Ejemplo 7 se realizó de forma análoga a la preparación del Ejemplo 6 con la diferencia de que en lugar de 12,0 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato sódico se dispusieron 6,0 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato sódico, en la alimentación 2, en lugar de 64,6 g, se emplearon 71,6 g de agua desionizada y en lugar de 2,7 g, 1,35 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato sódico y la alimentación 1 estaba compuesta de una mezcla homogénea de:

77,0 g de agua desionizada
3,45 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato sódico
126,0 g de una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida
45,0 g de metacrilato de hidroxietilo
11,7 g de estireno
233,1 g de metacrilato de metilo.

15 La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 42,7 % en peso. El diámetro de partícula promedio en peso de la dispersión de polímero ascendió a 102 nm. La viscosidad de la dispersión de polímero obtenida se encontraba en 23 mPas.

Ejemplo 8 (E8):

20 La preparación del Ejemplo 8 se realizó de forma análoga a la preparación del Ejemplo 3 con la diferencia de que la alimentación 1 estaba compuesta de una mezcla homogénea de:

33,0 g de agua desionizada
3,0 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato sódico
2,16 g de tioglicolato de etilhexilo
54,0 g de una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida
21,6 g de metacrilato de hidroxietilo
18,0 g de metacrilato de glicidilo
13,5 g de estireno
71,1 g de metacrilato de metilo

Una toma de muestras mostró que el producto de la primera etapa presentaba un peso molecular pm promedio en peso de 13.900 g/mol y un diámetro de partícula promedio en peso de 60 nm.

Y la alimentación 2 estaba compuesta de una mezcla homogénea de:

159,7 g de agua desionizada
6,0 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato sódico
315,0 g de acrilato de *n*-butilo

25 La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 43,1 % en peso. El diámetro de partícula promedio en peso de la dispersión de polímero ascendió a 143 nm. La viscosidad de la dispersión de polímero obtenida se encontraba en 21 mPas. La dispersión de polímero obtenida presentaba un peso molecular promedio en peso con respecto a la parte de sol de aproximadamente 204000 g/mol.

Ejemplo 9 (E9):

30 La preparación del Ejemplo 9 se realizó de forma análoga a la preparación del Ejemplo 8 con la diferencia de que en la alimentación 1 se emplearon, en lugar de 21,6 de metacrilato de hidroxietilo, 21,6 g de acrilato de hidroxietilo.

La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 42,9 % en peso. El diámetro de partícula promedio en peso de la dispersión de polímero ascendió a 153 nm. La viscosidad de la dispersión de polímero obtenida se encontraba en 22 mPas.

Ejemplo 10 (E10):

La preparación del Ejemplo 10 se realizó de forma análoga a la preparación del Ejemplo 8 con la diferencia de que la alimentación 1 estaba compuesta de una mezcla homogénea de:

5,5 g	de agua desionizada
0,51 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato sódico
0,36 g	de tioglicolato de etilhexilo
9,0 g	de una solución acuosa al 20 % en peso de diacetonaacrilamida
1,8 g	de metacrilato de hidroxietilo
1,5 g	de metacrilato de glicidilo
2,25 g	de estireno
15,2 g	de metacrilato de metilo

y la alimentación 2 estaba compuesta de una mezcla homogénea de:

214,8 g	de agua desionizada
8,1 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato sódico
427,5 g	de acrilato de <i>n</i> -butilo

- 5 Además, como otra diferencia la alimentación 1 se añadió mediante dosificación de forma uniforme en lugar de en 40 min en 5 min, la alimentación 2 se añadió mediante dosificación de forma uniforme en lugar de en 90 min en 125 min. Las adiciones de los respectivamente 12,0 g de agua desionizada se realizaron después de los finales de alimentación de las alimentaciones 1 y 2, las adiciones de la solución acuosa de amoníaco se realizaron con la misma separación con respecto al comienzo de la reacción que en el Ejemplo 3, además en lugar de 40,9 g de una solución acuosa al 13,2 % en peso de dihidrazida de ácido adípico se emplearon 36,4 g de una solución acuosa al 2,5 % en peso de dihidrazida de ácido adípico.

La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 43,0 % en peso. El diámetro de partícula promedio en peso de la dispersión de polímero ascendió a 128 nm. La viscosidad de la dispersión de polímero obtenida se encontraba en 23 mPas.

15 Ejemplo 11

La preparación del Ejemplo 11 se realizó de forma análoga a la preparación del Ejemplo 7 con la diferencia de que la alimentación 1 estaba compuesta de una mezcla homogénea de:

178 g	de agua desionizada
3,45 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato sódico
25,2 g	de diacetonaacrilamida al 100 % (disuelta en el agua indicada)
45,0 g	de metacrilato de 2-hidroxietilo
11,7 g	de estireno
229 g	de metacrilato de metilo
4,50 g	de metacrilato de glicidilo

- 20 La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 42,1 % en peso. El diámetro de partícula promedio en peso de la dispersión de polímero ascendió a 89 nm. Una toma de muestras después de la alimentación 1 mostró que el producto de la primera etapa presentaba un peso molecular pm promedio en peso de 151.000 g/mol.

Ejemplo 12

La preparación del Ejemplo 12 se realizó de forma análoga a la preparación del Ejemplo 7 con la diferencia de que la alimentación 1 estaba compuesta de una mezcla homogénea de:

178 g	de agua desionizada
3,45 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato sódico
25,2 g	de diacetonaacrilamida al 100 % (disuelta en el agua indicada)
45,0 g	de metacrilato de 2-hidroxietilo
11,7 g	de estireno
232 g	de metacrilato de metilo
0,90 g	de metacrilato de alilo

- 25 La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 42,0 % en peso. El diámetro de partícula promedio en peso de la dispersión de polímero ascendió a 98 nm. Una toma de muestras después de la alimentación 1 mostró que el producto de la primera etapa presentaba un peso molecular pm promedio en peso de 100.000 g/mol.

Ejemplo 13

ES 2 438 750 T3

En un recipiente de polimerización equipado con equipos de dosificación y regulación de la temperatura se dispusieron a de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) en atmósfera de nitrógeno

456 g	de agua desionizada
6,30 g	de hidróxido de sodio al 10 %

5 y se calentaron con agitación a 80 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadieron 17,1 g de una solución acuosa al 21 % en peso de peroxodisulfato sódico y se agitó durante 2 minutos. A continuación, manteniendo la temperatura se añadió mediante dosificación de forma continua la alimentación 1 en el intervalo de 40 minutos con caudal másico constante. Después del final de la alimentación 1 se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización todavía durante 10 minutos a 80 °C. Después se añadieron mediante dosificación de forma continua a la mezcla de polimerización 5,40 g de una solución acuosa al 5 % en peso de amoniaco en el intervalo de 10 minutos con caudal másico constante.

10 Después, en el intervalo de 90 minutos con caudal másico constante se añadió mediante dosificación de forma continua la alimentación 2.

Después de la finalización de la alimentación 2 se añadieron 12 g de agua a la mezcla de polimerización. Después se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización todavía durante 100 minutos a 80 °C.

15 A continuación, la dispersión de polímero acuosa obtenida se enfrió a temperatura ambiente, se mezcló con 90,0 g de una solución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

2,16 g	de tioglicolato de etilhexilo
10,8 g	de diacetonaacrilamida
10,8 g	de acrilato de 4-hidroxi-butilo
13,5 g	de estireno
86,4 g	de metacrilato de metilo
13,5 g	de acrilato de <i>n</i> -butilo

Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

217,8 g	de acrilato de <i>n</i> -butilo
86,4 g	de metacrilato de metilo
10,8 g	de diacetonaacrilamida

20 La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 43,7 % en peso y un pH de 6,1. El diámetro de partícula promedio en peso de la dispersión de polímero ascendió a 174 nm.

Ejemplo 14

En un recipiente de polimerización equipado con equipos de dosificación y regulación de la temperatura se dispusieron a de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) en atmósfera de nitrógeno

764 g	de agua desionizada y
37,3 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato sódico y
3,36 g	de una solución acuosa al 25 % en peso de amoniaco

25 y se calentaron con agitación a 80 °C. Al alcanzar esta temperatura se añadieron 160 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato sódico y se agitó durante dos minutos. A continuación, manteniendo la temperatura se añadió mediante dosificación de forma continua la alimentación 1 en el intervalo de 40 minutos con caudal másico constante. Después del final de la alimentación 1 se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización todavía durante 10 minutos a 80 °C. Después se añadieron mediante dosificación de forma continua a la mezcla de polimerización 42,0 g de una solución acuosa al 2 % en peso de amoniaco en el intervalo de 10 minutos con caudal másico constante.

30 Después, en el intervalo de 90 minutos con caudal másico constante se añadió mediante dosificación de forma continua la alimentación 2.

Después de la finalización de la alimentación 2 se dejó reaccionar adicionalmente la mezcla de polimerización todavía durante 100 minutos a 80 °C.

35 A continuación, la dispersión de polímero acuosa obtenida se enfrió a temperatura ambiente, se mezcló con 280 g de una solución acuosa al 12 % en peso de dihidrazida de ácido adípico y se filtró a través de un filtro de 125 µm.

Alimentación 1 (mezcla homogénea de):

234 g	de agua desionizada
-------	---------------------

ES 2 438 750 T3

9,33 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato sódico
33,6 g	de diacetonaacrilamida al 100 % (disuelta en el agua indicada)
33,6 g	de acrilato de 4-hidroxibutilo
42,0 g	de estireno
269 g	de metacrilato de metilo
33,6 g	de acrilato de <i>n</i> -butilo

Alimentación 2 (mezcla homogénea de):

507 g	de agua desionizada
18,7 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato sódico
33,6 g	de diacetonaacrilamida al 100 % (disuelta en el agua indicada)
678 g	de acrilato de <i>n</i> -butilo
269 g	de metacrilato de metilo

La dispersión de polímero acuosa obtenida presentaba un contenido de sólidos del 41,7 % en peso y un pH de 9,5. El diámetro de partícula promedio en peso de la dispersión de polímero ascendió a 120 nm.

Ejemplos de aplicación

5 Aplicación de los barnices de protección contra la corrosión/preparación para el ensayo de pulverización salina

Las formulaciones a ensayar se diluyeron con agua completamente desmineralizada (CD) hasta la viscosidad deseada y se aplicaron sobre una chapa de embutición profunda (200 x 80 x 0,9 mm) limpiada con una rasqueta de caja; a este respecto se elige el tamaño de la hendidura de tal manera que se obtiene un espesor de capa seca de 60-85 µm. Después del secado para la protección contra la corrosión el lado posterior de la chapa de ensayo se reviste con un barniz basado en disolvente y a los cantos se pega celo. Finalmente, la chapa de ensayo en el lado revestido con la imprimación a ensayar se raya con una púa de rayado hasta el sustrato. En el caso de los barnices transparentes no se realiza ningún rayado.

Barnices transparentes (1 componente)

15 Formulación F1: 100 g de dispersión, 9 g de butildiglicol, 0,15 g de BYK® 346, 0,65 g de mezcla 1:1 de agua CD e inhibidor de la corrosión L1 (inhibidor de la corrosión superficial).

Formulación F2 (sin coadyuvante de formación de película): 100 g de dispersión, 0,15 g de BYK 346, 0,65 de mezcla 1:1 de agua CD e inhibidor de la corrosión L1 (inhibidor de la corrosión superficial)

Dispersión	Formulación	Horas en el ensayo de pulverización salina hasta la aparición de daño
Ejemplo 14	F1	720 h
Ejemplo 14	F2	720 h
Joncryl® OH 8312	F1	24 h
Joncryl® OH 8312	F2	ninguna formación adecuada de película sin disolvente
Acronal® PRO761	F1	680 h
Acronal® PRO761	F2	ninguna formación adecuada de película sin disolvente
Worlee Cryl® 7137	F1	170 h
Worlee Cryl® 7137	F2	ninguna formación adecuada de película sin disolvente

20 En el caso del Acronal® PRO 761 de BASF se trata de una dispersión de acrilato de estireno autorreticulante con un contenido de sólidos de aproximadamente el 50 % en peso, viscosidad a 23 °C (Brookfield) aproximadamente 325 mPa.s, pH aproximadamente 9,3 y una temperatura mínima de formación de película de aproximadamente 22 °C.

Joncryl® 8312 de BASF es una dispersión de acrilato de estireno, contenido de sólidos del 45 % (en agua), viscosidad a 25 °C (Brookfield) 360 mPa.s, índice de hidroxilo 100 mg/KOH/g, pH aproximadamente 2,7, contenido de ácido (con respecto al sólido) 9 y una temperatura mínima de formación de película de aproximadamente 48 °C.

25 WorleeCryl® 7137 de la empresa Worlée es una dispersión de acrilato de estireno con una parte no volátil de acuerdo con DIN EN ISO 3251 del 42 % ± 1, valor de pH (DIN ISO 976) de 7,5 - 8,5, viscosidad a 20 °C, Brookfield (DIN EN ISO 2555) máximo 200 mPa.s con un sistema de emulsionante aniónico, temperatura mínima de formación de película (ISO 2115) aproximadamente 28 °C.

Barnices transparentes (2 componentes)

ES 2 438 750 T3

Ejemplo B1 (con reticulante): 100 g de dispersión del Ejemplo 14, 9 g de butildiglicol, 0,15 g de BYK® 346, 0,65 g de mezcla 1:1 de agua CD e inhibidor de la corrosión L1 (inhibidor de la corrosión superficial). Para esto se usó como reticulante Luwipal® 072 (resina de melamina-formaldehído eterificada con metanol en *iso*-butanol de BASF, Ludwigshafen, 73-77 % de parte no volátil, índice de acidez < 1 mg KOH/g, contenido de formaldehído libre ≤ 1,0 % en peso), proporción respecto a la dispersión: 7 partes de dispersión, 3 partes de reticulante (sólido a sólido)

Ejemplo comparativo EC1 (sin reticulante): 100 g de dispersión Ejemplo 14, 0,15 g de BYK® 346, 0,65 g de mezcla 1:1 de agua CD e inhibidor de la corrosión L1 (inhibidor de la corrosión superficial)

Secado: 20 min a 130 °C + 7 días a temperatura ambiente

	Ejemplo E1	Ejemplo comparativo EC1
Acetona carreras dobles	>200	90
Brillo (20/60°)	89 / 95	27 / 71
Turbidez	45	490
Amortiguación de péndulo después de 7 / 14 días	29 / 30	7 / 7
Horas en el ensayo de pulverización salina hasta la aparición de daño	720	720

Sistemas pigmentados

10 Formulación F3:

401,77 g de dispersión polimérica acuosa del Ejemplo 14 (41,7 % de contenido de sólidos) se mezclan con 1,32 g de BYK® 022 (antiespumante de la empresa Byk), a continuación mediante un Dispermat se añade una mezcla compuesta de 0,36 g de Lutensit® A-EP (dispersante de la empresa BASF), 6,6 g de amoniaco concentrado y 35,16 g de agua. Con agitación se introduce una mezcla de 4,32 g de fenoxipropanol (coadyuvante de formación de película) y 4,32 g de bencina 180-210 °C (coadyuvante de formación de película). A continuación se añaden 51 g de Bayferrox® 130 M (pigmento de óxido de hierro de la empresa Bayer), 21,6 de talco 20 M 2 (carga), 38,3 g carbonato cálcico así como 76,68 g de Litopone® L (30 % de ZnS) (carga basada en sulfato de bario + sulfuro de cinc). Toda la mezcla se dispersa durante aproximadamente 30 minutos con perlas de vidrio (∅ 3 mm). Después, con agitación adicional, se añaden otros 1,14 g de BYK® 022 así como 2,22 g de una mezcla 1:1 de agua CD e inhibidor de la corrosión L1 (inhibidor de la corrosión superficial) y se eliminan mediante tamizado las perlas de vidrio. Para finalizar se mezcla la preparación con una mezcla de 2,22 g de Collacral® PU 85 (25 %) (espesante basado en poliuretano) y 7,92 g de butilglicol (disolvente) y se reajusta, eventualmente, el valor de pH con amoniaco concentrado hasta aproximadamente 9,5. Se obtiene una imprimación de protección contra la corrosión con una concentración de pigmento en volumen (CPV) del 23 %.

25 Formulación F4: de forma análoga a F3 pero sin coadyuvante de formación de película fenoxipropanol y bencina 180-210 °C.

Formulación F5: de forma análoga a F3 pero con Joncryl® 1522 en lugar de la dispersión del Ejemplo 14. Joncryl® 1522 tiene un contenido de sólidos del 45,1 % y la formulación se adaptó de tal manera que se obtuvo la misma cantidad de polímero que en las formulaciones F3 y F4. Por ello, en F5 se usaron 372,37 g de Joncryl® 1522. El resto de la formulación ha quedado igual.

Dispersión	Formulación	Horas en ensayo de pulverización salina hasta la aparición de daño
Ejemplo 14	F3	410
Ejemplo 14	F4	510
Joncryl 1522	F5	72

Joncryl® 1522 de BASF es una dispersión polimérica con un contenido de sólidos del 45 %, pH 9,0 y una viscosidad de 400 mPas, temperatura de transición vítrea aproximadamente 34 °C y una temperatura mínima de formación de película de aproximadamente 26 °C.

35

REIVINDICACIONES

1. Masa de revestimiento de uno y dos componentes que contiene

- al menos una dispersión polimérica obtenible mediante polimerización en emulsión al menos en dos etapas de
 en una primera etapa, reacción de
- 5 (A1) al menos un éster de alquilo de ácido (met)acrílico,
 (B1) opcionalmente al menos un compuesto vinilaromático con hasta 20 átomos de C,
 (C1) al menos un met(acrilato) de hidroxialquilo,
 (D1) opcionalmente al menos un compuesto polimerizable de forma radicalica seleccionado del grupo compuesto
 de nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que
 10 contienen hasta 20 átomos de C, halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C y éteres de vinilo de alcoholes
 que contienen de 1 a 10 átomos de C,
 (E1) opcionalmente al menos un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado,
 (F1) opcionalmente al menos un reticulante,
 (G1) opcionalmente al menos un compuesto seleccionado del grupo compuesto de éster de 2-(2-oxo-
 15 imidazolidin-1-il)-etilo de ácido (met)acrílico ((met)acrilato de ureidoetilo), acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato
 de acetoacetoxipropilo, metacrilato de acetoacetoxibutilo, metacrilato de 2-(acetoacetoxi)etilo, diacetonaacrilamida
 (DAAM) y diacetonaacrilamida,
 (H1) opcionalmente al menos un compuesto con un grupo (met)acrilato y uno epoxi e
 (I1) opcionalmente al menos una amida de ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado,
 20 en presencia de al menos un iniciador y, opcionalmente, en presencia de al menos un emulsionante así como,
 opcionalmente, en presencia de al menos un regulador,
 con la condición de que el copolímero obtenido de la primera etapa presente
 - un índice de acidez de no más de 10 mg KOH/g de polímero,
 - un índice de hidroxilo de 2 a 100 mg KOH/g de polímero,
 25 - un tamaño de partícula de 20 a 350, preferentemente de 30 a 300 nm y
 - un peso molecular promedio en peso de 5.000 a 200.000 g/mol,
 y la suma de los monómeros (C1) e (I1) sea del 0,5 al 20 % en peso,
 seguida de una polimerización radicalica en una etapa posterior en presencia del copolímero preparado en la
 primera etapa de
- 30 (A2) al menos un éster de alquilo de ácido (met)acrílico,
 (B2) opcionalmente al menos un compuesto vinilaromático con hasta 20 átomos de C,
 (C2) opcionalmente al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo,
 (D2) opcionalmente al menos un compuesto polimerizable de forma radicalica seleccionado del grupo compuesto
 de nitrilos etilénicamente insaturados con hasta 20 átomos de C, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que
 35 contienen hasta 20 átomos de C, halogenuros de vinilo con hasta 10 átomos de C y éteres de vinilo de alcoholes
 que contienen de 1 a 10 átomos de C,
 (E2) opcionalmente al menos un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado,
 (F2) opcionalmente al menos un reticulante y
 (G2) opcionalmente al menos un compuesto seleccionado del grupo compuesto de éster de 2-(2-oxo-
 40 imidazolidin-1-il)etilo de ácido (met)acrílico ((met)acrilato de ureidoetilo), acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato
 de acetoacetoxipropilo, metacrilato de acetoacetoxibutilo, metacrilato de 2-(acetoacetoxi)etilo, diacetonaacrilamida
 (DAAM) y diacetonaacrilamida,
 (H2) opcionalmente al menos un compuesto con un grupo (met)acrilato y uno epoxi e
 (I2) opcionalmente al menos una amida de ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado, opcionalmente
 45 seguida de una o varias etapas adicionales de una polimerización radicalica de al menos un monómero,
 siendo la cantidad del al menos un emulsionante del 0 al 3,5 % en peso con respecto a la cantidad total de los
 monómeros polimerizables de forma radicalica añadidos dosificadamente en todas las etapas a la polimerización
 radicalica, con la condición de que
 - la proporción en peso de la suma de los monómeros de la primera etapa (A1) a (I1) con respecto a la suma de
 50 los monómeros de las etapas posteriores (A2) a (I2) sea de 5:95 a 70:30,
 - que el producto obtenido de la última etapa presente un tamaño de partícula de 50 a 500 nm,
 - el índice de acidez del producto de la última etapa no sea mayor que el índice de acidez del producto de la
 primera etapa y
 - el índice de hidroxilo del producto de la última etapa no sea mayor que el índice de hidroxilo del producto de la
 55 primera etapa
 - opcionalmente al menos otro aglutinante,
 - opcionalmente al menos un reticulante seleccionado del grupo compuesto de poliisocianatos y resinas de
 melamina-formaldehído,
 - opcionalmente al menos un pigmento,
 60 - opcionalmente al menos un inhibidor de la corrosión.

2. Masa de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el monómero (A2) se selecciona del grupo compuesto de metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de *n*-butilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de 3-propilheptilo.

3. Masa de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el monómero (B2) se selecciona del grupo compuesto de estireno y α -metilestireno.
4. Masa de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el monómero (C1) se selecciona del grupo compuesto de éster de 2-hidroxietilo de ácido (met)acrílico, éster de 2-hidroxipropilo de ácido (met)acrílico y éster de 3-hidroxipropilo de ácido (met)acrílico.
- 5
5. Masa de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** está presente un monómero (G1) y, a este respecto, se trata de diacetonaacrilamida.
6. Masa de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** en el caso del emulsionante se trata de un emulsionante iónico, preferentemente de uno aniónico.
- 10
7. Masa de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** presenta una temperatura mínima de formación de película de no más de 5 °C.
8. Masa de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el copolímero obtenido de la primera etapa presenta una temperatura de transición vítrea de 40 a 150 °C y el producto obtenido de la segunda etapa, una temperatura de transición vítrea al menos 40 °C menor.
- 15
9. Masa de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** el copolímero obtenido de la primera etapa presenta una temperatura de transición vítrea de no más de 0 °C y el producto obtenido de la segunda etapa, una temperatura de transición vítrea de no más de 0 °C.
10. Masa de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** en el caso del reticulante se trata de un poliisocianato modificado de forma hidrófila.
- 20
11. Masa de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** en el caso del reticulante se trata de una resina de melamina-formaldehído seleccionada del grupo compuesto de resinas de completa a altamente metiloladas y de completamente alquiladas a altamente alquiladas, resinas parcialmente metiloladas y altamente alquiladas y resinas poco metiloladas.
- 25
12. Uso de masas de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes para el revestimiento de metales y aleaciones.
13. Uso de masas de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1 a 11 en la protección ligera, media o fuerte contra la corrosión.