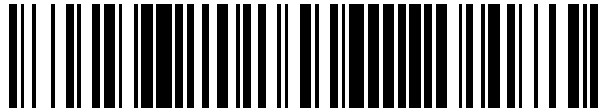


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 557**

51 Int. Cl.:

**C08F 275/00** (2006.01)  
**C08F 285/00** (2006.01)  
**C08F 265/04** (2006.01)  
**C09D 151/00** (2006.01)  
**C08F 220/18** (2006.01)  
**B01J 13/00** (2006.01)  
**C09D 133/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2003 E 03773533 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2015 EP 1554323**

54 Título: **Dispersión de microgel modificada con ácido fosfónico**

30 Prioridad:

**14.10.2002 DE 10247847**  
**08.08.2003 DE 10336770**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.07.2015**

73 Titular/es:

**BOLLIG & KEMPER GMBH & CO. KG (100.0%)**  
**VITALISSTRASSE 114**  
**50827 KÖLN, DE**

72 Inventor/es:

**MÜLLER, HORST**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 540 557 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**

Dispersión de microgel modificada con ácido fosfónico

5 La presente invención se refiere a un microgel libre de emulsionante así como a su uso en un lacado de múltiples capas, en particular en el lacado en serie de carrocerías básicas de automóvil.

10 Para el lacado en serie de carrocerías básicas de automóvil se usa en general un lacado de múltiples capas de, en total, cuatro capas diferentes entre sí (estructura de cuatro capas), aplicándose estas cuatro capas una tras otra en instalaciones de lacado separadas:

15 La primera capa, que se encuentra directamente sobre la chapa de automóvil, es una capa aplicada de manera electroforética (capa de electrorrecubrimiento, capa KTL), que se aplica mediante lacado de electroinmersión, principalmente lacado de inmersión catódico (KTL), con el fin de la protección contra la corrosión y a continuación se seca.

20 La segunda capa, que se encuentra sobre la capa de electrorrecubrimiento y tiene un grosor de aproximadamente 30 a 40 µm, es una denominada capa de relleno que ofrece, por un lado, protección contra ataques mecánicos (función de protección contra desprendimientos de rocas), por otro lado, garantiza un nivel de laca de cubrición suficiente, es decir alisa la superficie rugosa de la carrocería básica para el lacado de cubrición posterior y rellena pequeñas irregularidades. Las lacas usadas para la producción de esta capa de relleno contienen además de aglutinantes también pigmentos. A este respecto, la humectabilidad de los pigmentos usados tiene una influencia sobre el nivel de laca de cubrición de todo el lacado de múltiples capas y también sobre el brillo de la capa de relleno, tal como se requiere por algunos fabricantes de automóviles. La capa de relleno se genera en su mayor parte mediante aplicación con campanas de alta rotación electrostáticas y posterior proceso de secado a 25 temperaturas por encima de 130 °C.

30 La tercera capa que se encuentra sobre la capa de relleno es la capa de laca de base que, mediante los pigmentos correspondientes confiere a la carrocería el color deseado. La laca de base se aplica en el procedimiento de pulverización convencional. El grosor de capa de esta capa de laca de base convencional se encuentra, en función del tono de color, entre aproximadamente 12 a 25 µm. En la mayoría de los casos, esta capa, especialmente en el caso de lacas de efecto metálico, se aplica en dos etapas de procedimiento. En una primera etapa tiene lugar la aplicación por medio de campanas de alta rotación electrostáticas, seguido que una segunda aplicación por medio de atomización neumática. Esta capa se seca de forma intermedia (con el uso de laca de base acuosa) con rayos 35 infrarrojos y/o mediante convección de aire caliente.

40 La cuarta capa, y superior, que se encuentra sobre la capa de laca de base es la capa de laca transparente, que se aplica en la mayoría de los casos en una aplicación mediante campanas de alta rotación electrostática. Ésta confiere a la carrocería el brillo deseado y protege a la laca de base frente a influencias medioambientales (radiación UV, agua salada).

A continuación se secan conjuntamente la capa de laca de base y la capa de laca transparente.

45 En una laca de base diluible en agua que puede utilizarse en este lacado de múltiples capas o una capa de laca de base producida a partir de la misma, se exigen, además de la propiedad colorante, también requisitos esenciales, adicionales:

50 Por un lado, la capa de laca de base en estado endurecido, debe llevar a una orientación óptima de las escamas de aluminio usadas como pigmentos de efecto. Esta propiedad conocida con la expresión "efecto flip/flop" es de importancia decisiva para cada lacado metálico. Un "efecto flip/flop" especialmente adecuado se consigue cuando los pigmentos de efecto en forma de plaquitas están orientados de la manera más uniforme posible en un ángulo pequeño con respecto a la capa de laca.

55 Además, la capa de laca de base debe presentar una adherencia definida de forma precisa con las capas de laca que se encuentran por debajo y por encima de ella. Por lo tanto, la laca de base tiene la influencia decisiva sobre la resistencia a desprendimiento de rocas del lacado de múltiples capas resultante de carrocerías en serie de automóviles. En este contexto ha de señalarse que la resistencia a desprendimiento de rocas es un denominado "criterio k.o.", es decir que sólo pueden utilizarse aquellos lacados de múltiples capas en la planta de producción que han resistido la prueba de desprendimiento de rocas según VDA. Esta prueba se pasa cuando el lacado de múltiples 60 capas acabado, en el caso de una carga mecánica definida de manera precisa, presenta desconchados que no superan una superficie determinada y que pueden atribuirse a una separación de la capa de laca de base de la capa de relleno que se encuentra debajo. En consecuencia, debe ajustarse la adherencia de la capa de laca de base de modo que, por un lado sea suficientemente alta para que la capa de laca transparente no se separe de la misma, pero, no obstante, sea tan baja que la capa de relleno, no se arrastre con un desprendimiento de rocas, lo que de lo 65 contrario llevaría a daños por corrosión considerables en la carrocería del automóvil.

Por otro lado, la laca de base debe presentar una procesabilidad adecuada. Esto significa que, en la medida de lo posible, en una capa de pulverización, puede conseguirse un grosor de capa tan alto que se garantice una cubrición de color suficiente. Si para el tono de color que cubre intensamente, negro, se necesita únicamente un grosor de 17  $\mu\text{m}$  de la capa de laca de base para una cubrición de color suficiente, entonces, para el tono de color que cubre menos, blanco, se necesitan al menos 45  $\mu\text{m}$ . Un grosor de capa de este tipo, aplicado con un proceso de pulverización, sigue siendo un problema considerable, dado que las propiedades reológicas de la laca de base diluible en agua deben estar correspondientemente presentes.

En el caso de las lacas de base con pigmentos de efecto metálico es especialmente clara la problemática descrita anteriormente, es decir con un grosor de capa habitual de aproximadamente 18  $\mu\text{m}$  garantizar una estabilidad suficiente. Un tono de color especialmente crítico en este contexto es el gris metalizado.

Por la expresión "propiedades reológicas" se entiende que la laca, por un lado, en el proceso de pulverización, es decir, en el caso de altas velocidades de cizalladura, tiene una viscosidad tan baja que puede atomizarse fácilmente y, por otro lado, al dar sobre el sustrato, es decir, en el caso de bajas velocidades de cizalladura, tiene una alta viscosidad que es suficientemente estable de modo que es suficientemente estable y no muestra ninguna formación de lágrimas. Cuanto mayor deba ser el grosor de capa, mayor será el problema de reunir estas propiedades contradictorias. También la formación de un efecto metálico marcado está relacionada con estas propiedades.

Esta problemática fundamental es probablemente también el motivo de porqué una pluralidad de documentos que se ocupan de sistemas de aglutinante especialmente adaptados o también de aditivos especiales para lacas de base diluibles en agua.

Para la mejora de las propiedades reológicas y la mejor formación del efecto metálico se describen aditivos particulares (documento EP-0 281 936). En este sentido se trata de silicatos estratificados especiales, que contienen cantidades considerables de iones alcalinos o alcalinotérreos. Estos iones llevan con frecuencia, debido a su efecto higroscópico a una escasa resistencia al agua de condensación en la estructura total de un recubrimiento de automóvil.

Por lo tanto, un afán de los fabricantes de lacas es evitar tales aditivos, a ser posible, y usar como aglutinantes aquellos polímeros que llevan por sí mismo las propiedades deseadas, los denominados polímeros "a medida".

Uno de los representantes más importantes de estas especies son micropartículas reticuladas presentes en dispersión acuosa o también de forma abreviada "microgeles".

La adición de microgeles no sólo provoca una mejora de las propiedades reológicas, sino también tiene una influencia notable sobre la estabilidad de la laca que va a aplicarse, la orientación de los pigmentos de efecto y la adherencia de la laca de base sobre la capa de relleno que se encuentra por debajo y por lo tanto, una influencia decisiva sobre la resistencia al desprendimiento de rocas del lacado de múltiples capas. No obstante, puede establecerse que mediante la adición de microgeles no se influye positivamente en todas las propiedades mencionadas anteriormente:

Microgeles especiales se conocen por el documento EP 0 030 439 B1 y el documento EP 0 242 235 A1. Las dispersiones acuosas de microgel descritas en esos documentos como ventajosos también para lacados metálicos no son sin embargo microgeles totalmente reticulados, sino que pertenecen a los denominados microgeles de "core/shell" o también denominados microgeles de "núcleo/envuelta".

Por el término "estructura de núcleo/envuelta" se entiende que la partícula de polímero está construida esencialmente de dos zonas diferentes: La zona interior (núcleo) se rodea por una zona exterior (envuelta), teniendo estas zonas una composición química diferente y resultando de esto también propiedades físicas diferentes.

El núcleo de este microgel puede obtenerse a partir de una mezcla que, además de monómeros monofuncionales, contiene también monómeros difuncionales. La reticulación tiene lugar con el uso de un emulsionante. A continuación se recubre y se injerta esta micropartícula así reticulada de acuerdo con el documento EP 0 030 439 B1 con una capa de polímero acrílico no reticulado. De manera correspondiente al documento EP 0 242 235 A1 se recubre la micropartícula reticulada con una capa de compuestos aromáticos polimerizables.

Así mismo, en el documento EP 0 030 439 B1 se describe pasar los microgeles presentes en dispersión acuosa a una fase no acuosa y usar composiciones de recubrimiento que contienen disolvente.

Por el documento EP 0 038 127 B1, el documento EP 0 029 637 A1 y el documento GB 2 159 161 A se conocen microgeles que pueden obtenerse mediante polimerización de monómeros adecuados en presencia de un emulsionante, por ejemplo N,N-bis(hidroxietil)taurina.

Por el término "emulsionante" se entienden aquellos compuestos que presentan tanto un resto hidrófilo como un resto hidrófobo. Los emulsionantes provocan una estabilización de emulsiones, es decir de sistemas dispersos de

dos líquidos o fases no miscibles entre sí o sólo parcialmente miscibles entre sí, de los que uno está finamente repartido en el otro. Una definición adicional de tales compuestos se da por ejemplo en "Römpps Chemie Lexikon" (volumen 2, 8ª edición, 1981, páginas 1126-1127). En general se diferencia entre emulsionantes iónicos, no iónico y anfóteros. Para composiciones de recubrimiento colorantes se usan emulsionantes que como resto hidrófilo presentan un grupo procedente de ácido sulfónico y como resto hidrófobo presentan un resto alquilo graso de cadena larga.

Una desventaja esencial de los microgeles producidos con el uso de un emulsionante consiste en la permanencia del emulsionante en el microgel acabado, dado que éste último, por ejemplo debido a las agrupaciones que contienen azufre presentes en el emulsionante (grupos ácido sulfónico), puede utilizarse así para una pluralidad de aplicaciones sólo con desventajas considerables. De este modo, tales microgeles, debido al emulsionante contenido en los mismos, tienen propiedades desventajosas, por ejemplo con respecto a su uso en lacas de base diluibles en agua en la industria automovilística, en particular con respecto al almacenamiento de agua y resistencia al agua de condensación.

También el documento EP-0 502 934 describe una dispersión de microgel. Ésta sirve tanto para la mejora de las propiedades reológicas, como también para aumentar la estabilidad de gasificación de lacas de base metálicas acuosas. La preparación de estas dispersiones de microgel tiene lugar mediante una policondensación de una sola etapa de un poliesterpoliol con una resina aminoplástica (resina de melamina) en fase acuosa.

El uso de este microgel en lacas de base en el lacado de carrocerías de automóvil tiene en cambio la desventaja de que la adherencia entre la capa de laca de base y una capa de laca transparente aplicada sobre la misma, de una laca transparente en polvo o una suspensión de laca transparente en polvo, no corresponde a los requisitos descritos anteriormente de la industria automovilística.

Por el documento EP 1156089 A1 se conocen copolímeros de bloque de acrilato, que portan grupos ácido fosfórico. El documento US 4245036 A describe mezclas transparentes de gelatina-látex a base de poliacrilatos.

Así mismo, por el documento DE 195 04 015 A1 y el documento WO 96/24619 A1 se conocen microgeles que se preparan mediante polimerización de un compuesto etilénicamente monofuncional (poliacrilato) con al menos un compuesto etilénicamente di- o multifuncionales en presencia de un poliéster. El poliéster actúa en este caso como emulsionante y estabilizador.

Estos microgeles tienen la desventaja de que las propiedades reológicas de estas lacas ya no corresponden a los requisitos aumentados de la industria automovilística. Esto se muestra de manera especialmente clara con respecto a los requisitos en cuanto a la viscosidad, por un lado, y en cuanto a la estabilidad por otro lado.

De este modo, con el uso de estos microgeles no es posible proporcionar una laca de base acuosa que, con una velocidad de cizalladura de  $1.000 \text{ s}^{-1}$  tiene una viscosidad de como máximo  $120 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  y a este respecto es tan estable que se consiguen sin lágrimas los grosores de capa necesarios de  $20 - 30 \mu\text{m}$  (en función del tono de color respectivo también menor o mayor).

Además en el documento WO 00/63265 y el documento WO 00/63266 se conocen microgeles, que pueden obtenerse a partir de procedimientos de polimerización de varias etapas, llevándose a cabo en una primera etapa una polimerización de compuestos etilénicamente monofuncionales con compuestos etilénicamente di- o multifuncionales en presencia de un poliesterpoliol, poliuretano y/o poliacrilato. Como última etapa se hace reaccionar el producto así obtenido con un reticulante. Sin embargo, en la reacción de ácido trimelítico o su anhídrido con el poli(met)acrilato existe un riesgo de gelificación.

Un problema adicional en el caso del uso de estos microgeles reticulados posteriormente es que las lacas de base diluibles en agua, que contienen estos microgeles, no muestran una adherencia suficiente sobre sustratos de plástico, para lacarse sin capa de base intermedia o adherente directamente sobre una superficie de plástico, por ejemplo sobre parachoques de automóviles.

Es objetivo de la presente invención la provisión de un microgel diluible en agua, que puede utilizarse en lacas de base diluibles en agua, en particular para la industria automovilística, mostrando la laca de base acuosa un nivel de propiedades global mejorado con respecto a lacas de base acuosa del estado de la técnica. De este modo de acuerdo con una primera mejora en el sentido del presente objetivo, los lacados de múltiples capas obtenibles a partir de ello superarán las desventajas descritas anteriormente del estado de la técnica, en particular la capa colorante presentará una adherencia suficiente sobre sustratos de plástico y el nivel de propiedades global del lacado de múltiples capas acabado satisfará el alto requisito de los fabricantes de automóviles (en particular con respecto a la apariencia y la resistencia al desprendimiento de rocas). De acuerdo con una segunda mejora del nivel de propiedades global en el sentido del presente objetivo, la capa colorante presentará una falta de propensión suficiente frente al velado y el nivel de propiedades global del lacado de múltiples capas acabado satisfará los altos requisitos de los fabricantes de automóviles (en particular con respecto a la apariencia y la resistencia al desprendimiento de rocas).

Además, este microgel será compatible adecuadamente en particular con sistemas de aglutinantes a base de poliuretanos y poliacrilatos y dará como resultado recubrimientos especialmente de alta calidad.

5 La primera mejora en el sentido del objetivo se consigue de acuerdo con la invención mediante un microgel libre de emulsionante, dispersado en fase acuosa, que puede obtenerse mediante

- 10 a) preparación de un poliacrilato (A) en presencia de al menos un compuesto que presenta un grupo ácido fosfónico (B), presentando el poliacrilato (A) al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo carboxilo;  
 b) reticulación en fase acuosa de la mezcla de reacción procedente de la etapa a) con una resina aminoplástica (C);  
 c) polimerización en emulsión posterior de la mezcla de reacción procedente de la etapa b) con al menos un compuesto monomérico (D), que contiene al menos un doble enlace polimerizable por radicales.

15 Un microgel libre de emulsionante que se encuentra en dispersión de este tipo se encuentra en una estructura de estructura de núcleo/envuelta. A este respecto, la zona interior está totalmente reticulada de manera correspondiente a la definición dada anteriormente. La zona exterior de este microgel de núcleo/envuelta está en cambio no reticulada. Una reticulación de la envuelta exterior tiene lugar con el uso de un compuesto monomérico con al menos un doble enlace polimerizable por radicales sólo en condiciones de secado para la preparación de lacados de múltiples capas correspondientes.

20 Una reticulación parcial en la laca acabada a través de la envuelta exterior está garantizada sólo cuando se usa un compuesto monomérico que contiene grupos hidroxilo (D) con al menos un doble enlace polimerizable por radicales.

25 Además, una composición de recubrimiento que contiene esta dispersión de microgel libre de emulsionante muestra una adherencia tan excelente que puede utilizarse también en lacados de múltiples capas que cuentan como críticos, en particular en relación con lacas transparentes en polvo, en el lacado en serie de automóviles.

30 Cuando como monómero (D) se selecciona un compuesto sin grupo hidroxilo, entonces, el microgel que puede obtenerse de esta manera está reticulado en el núcleo también, pero la envuelta no está reticulada y tampoco puede reticularse en la laca.

El uso de un compuesto monomérico (D) sin grupo hidroxilos refuerza sorprendentemente esta propiedades de adherencia positiva de nuevo.

35 De manera correspondiente a esta forma de realización se garantiza que el polímero en emulsión no puede participar en la reticulación durante la formación de película. Con ello se consigue una adherencia excelente sobre sustratos de plástico. Así mismo, se consigue una adherencia excelente en relación con lacas transparentes en polvo.

40 Mediante la presencia del grupo ácido fosfónico durante la etapa de reacción a) se garantiza que en fase acuosa la mezcla que puede obtenerse a partir de la etapa a) reaccione con la resina aminoplástica (C) en la etapa b) para dar una dispersión de microgel, es decir que se formen partículas reticuladas, sin que se perjudique la estabilidad de la dispersión. De este modo se evita eficazmente una coagulación de la dispersión.

45 A diferencia de los procedimientos conocidos del estado de la técnica, en todas las formas de realización de acuerdo con la invención no se usa ningún ácido trimelítico o su anhídrido. Estos compuestos tienen la desventaja decisiva de que aumentan considerablemente el riesgo de gelificación en el caso de la reacción con un poli(met)acrilato.

50 La reacción para dar el microgel de acuerdo con la invención es posible independientemente de un valor de pH habitual para composiciones de recubrimiento diluibles en agua de la mezcla de reacción. Por lo tanto, independientemente del grado de neutralización está garantizada una reticulación: Incluso a un grado de neutralización del 100 % tiene lugar una reticulación, incluso con una resina de melamina poco reactiva a bajas temperaturas de secado (es decir inferiores a 100 °C), tal como por ejemplo hexametoximetilmelamina.

55 Por consiguiente, el grado de neutralización en la preparación de dispersiones de microgel del estado de la técnica tiene una influencia considerable sobre la reacción de reticulación: con el grado de neutralización creciente se reduce la reticulación, si, incluso, no se impide.

60 Mediante el modo de preparación especial del microgel de acuerdo con la invención es además posible seleccionar los disolventes necesarios en la preparación del poliacrilato (A) o (E) de modo que éstos puedan permanecer en la composición de recubrimiento lista para su aplicación. En consecuencia, se suprime la eliminación costosa de los disolventes necesarios para la polimerización. Se prefiere especialmente como disolvente en este contexto butilglicol.

65 El grado de la reticulación de los microgeles se reconoce en el contenido de las fracciones insolubles. Las fracciones insolubles se determinan por medio del denominado "método de THF". Para ello se pesan en un tubo de centrifuga

aproximadamente 1 g de la dispersión de microgel, se mezclan con 10 ml de tetrahidrofurano y se homogeneiza durante aproximadamente 1 minuto en un baño de ultrasonidos. Entonces se centrifuga por medio de una centrifuga con rotor de ángulo fijo durante 15 minutos a 13.500 rpm. A continuación se separa por decantación el sobrenadante con precaución y se seca el tubo en un horno de laboratorio durante 6 h a 105 °C. Después de enfriarse el tubo se recoge el residuo. Las fracciones insolubles se calculan de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de fracciones insolubles} = \frac{\text{Residuo} * 10000}{\text{Pesada} * \% \text{ de contenido en sólidos de la dispersión de microgel}}$$

Por la expresión “reticulado en gran parte” se entiende aquellos microgeles que, con respecto a la parte reticulada, presentan un porcentaje de polímeros no reticulados no superior al 50 % en peso.

Con respecto al microgel de núcleo/envuelta de acuerdo con la invención esto significa que el núcleo reticulado se denomina entonces como “reticulado en gran parte”, cuando no contiene más del 50 % en peso de constituyentes no reticulados.

El microgel libre de emulsionante y modificado con ácido fosfónico de acuerdo con la invención se encuentra en dispersión acuosa, confiere a las composiciones de recubrimiento, que contienen estas dispersiones de microgel, una elevada viscosidad estructural, de modo que está garantizada una estabilidad suficiente en la aplicación, pudiendo curarse las composiciones de recubrimiento resultantes tanto química como físicamente.

En el contexto de la presente invención, la propiedad “acuoso”, significa que las dispersiones de acuerdo con la invención no contienen ninguna cantidad o sólo cantidades secundarias de disolventes orgánicos. Cantidades secundarias son aquellas cantidades que no alteran la naturaleza acuosa de las dispersiones de acuerdo con la invención.

La propiedad “de viscosidad estructural” significa que las composiciones de recubrimiento, que contienen estas dispersiones de microgel libres de emulsionante, una en el caso de esfuerzos cortantes superiores o caídas de velocidad superiores es menor que en el caso de valores bajos (véase Römpp Lexikon Lacke y Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York, 1998, página 546, “Strukturviskosität”).

Esta viscosidad estructural es independiente del tiempo. Esta independencia del tiempo significa que la evolución de la viscosidad en función de la velocidad de cizalladura es idéntica tanto a velocidad de cizalladura creciente como también a velocidad de cizalladura decreciente. Este comportamiento de viscosidad estructural tiene en cuenta por un lado las necesidades de la aplicación por pulverización y, por otro lado, también los requisitos en cuanto a la estabilidad en almacenamiento y sedimentación:

En el estado en movimiento, tal como por ejemplo al bombearse una composición de recubrimiento, que contiene los microgeles de acuerdo con la invención, en la conducción anular de la instalación de lacado y al atomizarse, la composición de recubrimiento adopta un estado de baja viscosidad, que garantiza una procesabilidad adecuada. Sin sollicitación por cizalladura, por el contrario, aumenta la viscosidad y se garantiza de esta manera que la composición de recubrimiento que se encuentra ya sobre la superficie de sustrato muestre una tendencia reducida a correrse en superficies verticales (“formación de lágrimas”). De igual manera, la mayor viscosidad en el estado sin movimiento, tal como por ejemplo en el almacenamiento, lleva a que se impida en gran parte una sedimentación de constituyentes sólidos opcionalmente presentes tal como pigmentos o se garantice una nueva agitación de los constituyentes sólidos sedimentados sólo débilmente durante el tiempo en almacenamiento.

En el contexto de la presente invención, la expresión “curado físico” significa que el curado de una capa de un material de recubrimiento mediante formación de película mediante entrega de disolvente desde el material de recubrimiento, teniendo lugar el enlace dentro del recubrimiento a través de formación de bucles de los componentes de formación de película de moléculas de polímero o de los aglutinantes (para el término véase Römpp Lexikon Lacke y Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York, 1998, “aglutinantes”, páginas 73 y 74). O también la formación de película tiene lugar a través de la coalescencia de partículas de aglutinante (véase Römpp Lexikon Lacke y Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York, 1998, “Härtung”, páginas 274 y 275). Habitualmente para ello no es necesario ningún agente de reticulación. Opcionalmente, el curado físico puede soportarse por calor o por la acción de radiación actínica.

En contraposición a esto, la expresión “curado químico” significa el curado de una capa de un material de recubrimiento mediante reacción química (véase “Härtung von Kunststoffen” en Römpps Chemie Lexikon, 8ª edición, 1983, páginas 1602 y siguientes). Habitualmente el curado químico se consigue mediante el oxígeno del aire o mediante agentes de reticulación.

De manera correspondiente a una forma de realización preferida de la presente invención el poliacrilato (A) puede obtenerse mediante polimerización

- de un monómero (i) con al menos un doble enlace polimerizable y al menos un grupo hidroxilo;
- de un monómero (ii) con al menos un doble enlace polimerizable y al menos un grupo carboxilo; y
- de un monómero (iii) sin grupo hidroxilo y sin grupo carboxilo con al menos un doble enlace polimerizable.

5 Mediante la cantidad de monómeros que contienen grupos hidroxilo puede ajustarse en este caso la densidad de reticulación. En el caso de una pequeña cantidad de monómeros que contienen grupos hidroxilo en función del peso molecular del polímero, los puntos de reticulación se encuentran más separados. Si se aumenta la cantidad de monómeros que contienen grupos hidroxilo, entonces los puntos de reticulación están dispuestos más juntos.

10 Con ello se influye positivamente tanto en la orientación de los pigmentos de efecto, en la estabilidad, como en la reología de la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención, que contiene dispersión de microgel libre de emulsionante.

15 Mediante una cantidad suficiente del monómero ii) se influye positivamente en la estabilidad de la dispersión de microgel en agua. No obstante, la cantidad de ii) no debe ser demasiado alta, dado que, de lo contrario, se empeora la resistencia al agua de condensación.

20 De acuerdo con una forma de realización adicional, así mismo preferida, de la presente invención el compuesto (B) es un aducto de ácido alquil-fosfónico con un compuesto que contiene grupos epóxido.

25 Como ejemplo de un ácido alquifosfónico se menciona ácido octilfosfónico. Como ejemplo de compuestos que contienen grupos epóxido se mencionan aductos de ésteres glicidílicos de un ácido monocarboxílico ramificado en posición  $\alpha$  con 5 a 18 átomos de carbono por molécula con ácido fosfónico. Un éster glicidílico especialmente preferido se comercializa con el nombre comercial Cardura<sup>®</sup> E10 de la empresa Resolution.

La elección de estos compuestos de partida garantiza de manera especialmente efectiva la independencia del valor de pH durante la reticulación.

30 La primera mejora en el sentido del objetivo de la presente invención se resuelve así mismo mediante un microgel libre de emulsionante, dispersado en fase acuosa, que puede obtenerse mediante

a) preparación de un poliacrilato (E) mediante copolimerización

- de un monómero (i) con al menos un doble enlace polimerizable y al menos un grupo hidroxilo;
- de un monómero (ii) con al menos un doble enlace polimerizable y al menos un grupo carboxilo; y
- de un monómero (iv) con al menos un doble enlace polimerizable y al menos un grupo ácido fosfónico;

40 b) reticulación en fase acuosa de la mezcla de reacción procedente de la etapa a) con una resina aminoplástica (C);

c) polimerización en emulsión posterior de la mezcla de reacción procedente de la etapa b) con al menos un compuesto monomérico (D), que contiene al menos un doble enlace polimerizable por radicales.

45 También de manera correspondiente a esta forma de realización, el microgel libre de emulsionante y modificado con ácido fosfónico de acuerdo con la invención se encuentra en dispersión acuosa, confiere a las composiciones de recubrimiento, que contienen estas dispersiones de microgel, una viscosidad estructural elevada, de modo que está garantizada una estabilidad suficiente durante la aplicación.

50 La ventaja particular de todos los microgeles libres de emulsionantes y modificados con ácido fosfónico de acuerdo con la invención de acuerdo con las formas de realización descritas anteriormente es que su adición a composiciones de recubrimiento diluibles en agua provoca una mejora clara y positiva de propiedades especiales.

55 En principio puede determinarse que las propiedades reológicas de las composiciones de recubrimiento diluibles en agua que pueden obtenerse con el uso de esta dispersión de microgel libre de emulsionante y modificada con ácido fosfónico están mejoradas con respecto a las del estado de la técnica. De este modo, por ejemplo una laca de base diluible en agua que puede usarse en la industria automovilística muestra ya con la adición de un 20 % de dispersión de microgel libre de emulsionante, de acuerdo con la invención, con respecto a al porcentaje de cuerpo sólido de la composición de recubrimiento, una viscosidad de como máximo 100 mPa·s obteniéndose una velocidad de cizalladura de 1.000 s<sup>-1</sup>, ascendiendo el grosor de película seca de la capa de laca de base curada a 22 mm, sin puedan observarse lágrimas.

60 El microgel libre de emulsionante y modificado con ácido fosfónico de acuerdo con la invención es adecuado especialmente en la preparación y formulación de lacas de base diluibles en agua, en particular para aquellas que se utilizan en la industria automovilística.

Además, la dispersión de microgel libre de emulsionante y modificada con ácido fosfónico, de acuerdo con la invención confiere a la composición de recubrimiento colorante, una adherencia suficiente sobre sustratos de plástico.

5 Esta propiedad ha de destacarse especialmente, dado que esta laca puede usarse en formulación no modificada tanto para sustratos metálicos, pretratados (carrocerías de automóvil) como para piezas anexas para automóviles de plástico (por ejemplo parachoques). De este modo se evitan desviaciones del tono de color. Hasta el momento, era con frecuencia necesario para el sector de aplicaciones industriales, partiendo de lacas de base diluibles en agua para el lacado en serie de carrocerías básicas de automóvil, aumentar su adherencia para sustratos de plástico de manera dirigida mediante la adición de de los denominados "promotores de la adherencia" o incluso mediante capas adhesivas adicionales.

15 La excelente adherencia de las lacas de base que contienen el microgel de acuerdo con la invención se muestra por medio del "ensayo de prueba de vapor" establecido para la industria automovilística como ensayo para una adherencia suficiente.

Además, mediante la adición de la dispersión de microgel libre de emulsionante y modificada con ácido fosfónico, de acuerdo con la invención a composición de recubrimiento colorante no se influye negativamente en el nivel de propiedades global del lacado de múltiples capas acabado. De este modo, el lacado de múltiples capas acabado muestra excelentes propiedades con respecto a criterios mecánicos (resistencia al desprendimiento de rocas) y ópticos (es decir orientación de los pigmentos de efecto).

Así mismo, en el caso de las dispersiones de microgel libres de emulsionante y modificadas con ácido fosfónico, de acuerdo con la invención, puede establecerse una excelente aplicabilidad junto con sistemas de aglutinantes a base de poliuretanos, poliacrilatos o mezclas de poliuretanos y poliacrilatos. Esta buena aplicabilidad se muestra en particular en las buenas propiedades de adherencia de la película de laca resultante sobre sustratos de plástico. La composición de recubrimiento a partir de una combinación de sistema de aglutinante a base de poliuretanos y/o poliacrilatos y las dispersiones de microgel libres de emulsionantes, de acuerdo con la invención dan como resultado recubrimientos de alta calidad.

El objetivo de la presente invención se resuelve así mismo mediante un microgel libre de emulsionante, dispersado en fase acuosa, que puede obtenerse mediante

35 b) preparación de un poliacrilato (E) mediante copolimerización

- de un monómero (i) con al menos un doble enlace polimerizable y al menos un grupo hidroxilo;
- de un monómero (ii) con al menos un doble enlace polimerizable y al menos un grupo carboxilo; y
- de un monómero (iv) con al menos un doble enlace polimerizable y al menos un grupo ácido fosfónico;

40 b) reticulación en fase acuosa de la mezcla de reacción precedente de la etapa a) con una resina aminoplástica (C);

no sometándose la mezcla de reacción precedente de la etapa b) a ninguna polimerización en emulsión posterior.

45 El poliacrilato (A) resultante de la etapa a) puede someterse antes de la etapa b) a una polimerización en emulsión con al menos un compuesto monomérico (D), que contiene al menos un doble enlace polimerizable por radicales.

También de manera correspondiente a esta forma de realización, el microgel libre de emulsionante y modificado con ácido fosfónico, de acuerdo con la invención se encuentra en dispersión acuosa y confiere a las composiciones de recubrimiento, que contienen estas dispersiones de microgel, una viscosidad estructural elevada, de modo que está garantizada una estabilidad suficiente durante la aplicación.

La ventaja particular de todos los microgeles libres de emulsionante y modificados con ácido fosfónico, de acuerdo con la invención de acuerdo con las formas de realización descritas anteriormente es que su adición a composiciones de recubrimiento diluibles en agua provoca una mejora clara y positiva de propiedades especiales.

En principio puede establecerse que las propiedades reológicas de las composiciones de recubrimiento diluibles en agua que pueden obtenerse con el uso de esta dispersión de microgel libre de emulsionante y modificada con ácido fosfónico están mejoradas con respecto a las del estado de la técnica. De este modo, por ejemplo una laca de base diluible en agua que puede usarse en la industria automovilística muestra ya con la adición de un 20 % de dispersión de microgel libre de emulsionante, de acuerdo con la invención, con respecto a el porcentaje de cuerpo sólido de la composición de recubrimiento, una viscosidad de como máximo 100 mPa·s a una velocidad de cizalladura de 1.000 s<sup>-1</sup>, ascendiendo el grosor de película seca de la capa de laca de base curada a 22 μm, sin que puedan observarse lágrimas.

65



El microgel libre de emulsionante y modificado con ácido fosfónico, de acuerdo con la invención es adecuado especialmente para la preparación y formulación de lacas de base diluibles en agua, en particular para aquellas que se utilizan en la industria automovilística.

5 Además, la dispersión de microgel libre de emulsionante y modificada con ácido fosfónico, de acuerdo con la invención confiere a la composición de recubrimiento colorante una excelente seguridad de aplicación, en particular con respecto a la falta de propensión al velado.

10 Además, mediante la adición de la dispersión de microgel libre de emulsionante y modificada con ácido fosfónico, de acuerdo con la invención, a la composición de recubrimiento colorante no se influye negativamente en el nivel de propiedades global del lacado de múltiples capas acabado. De este modo, el lacado de múltiples capas acabado muestra excelentes propiedades con respecto a influencias mecánicas (resistencia al desprendimiento de rocas).

15 Así mismo, en el caso de las dispersiones de microgel libres de emulsionante y modificadas con ácido fosfónico, de acuerdo con la invención, puede establecerse una excelente aplicabilidad junto con sistemas de aglutinantes a base de poliuretanos, poliacrilatos o mezclas de poliuretanos y poliacrilatos. Esta buena aplicabilidad se muestra en particular en las buenas propiedades de adherencia de la película de laca resultante sobre sustratos de plástico. La composición de recubrimiento a partir de una combinación de sistemas de aglutinantes a base de poliuretanos y/o poliacrilatos y las dispersiones de microgel libres de emulsionantes, de acuerdo con la invención dan como resultado recubrimientos de alta calidad.

20 En una forma de realización adicional, así mismo preferida, de la presente invención la copolimerización se lleva a cabo en presencia de un monómero adicional (iii) sin grupo hidroxilo y sin grupo carboxilo, que presenta al menos un doble enlace polimerizable.

25 Mediante la cantidad de monómeros que contienen grupos hidroxilo puede ajustarse en este caso la densidad de reticulación. En el caso de una baja cantidad de monómeros que contienen grupos hidroxilo en función del peso molecular del polímero, los puntos de reticulación se encuentran más separados. Si se aumenta la cantidad de monómeros que contienen grupos hidroxilo, entonces los puntos de reticulación están dispuestos más juntos

30 Con ello se influye positivamente tanto en la orientación de los pigmentos de efecto, en la estabilidad, como en la reología de la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención, que contiene dispersión de microgel libre de emulsionante.

35 El monómero (i) puede seleccionarse de los ésteres hidroxialquílicos del ácido acrílico, ácido metacrílico u otro ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -olefínicamente insaturado, que se derivan de un alquilenglicol, que está esterificado con el ácido, o que pueden obtenerse mediante reacción del ácido carboxílicos  $\alpha,\beta$ -olefínicamente insaturados con un óxido de alquileo tal como óxido de etileno u óxido de propileno, en particular ésteres hidroxialquílicos del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico, en los que el grupo hidroxialquilo contiene hasta 20 átomos de carbono, tal como acrilato, metacrilato, etacrilato, crotonato, maleinato, fumarato o itaconato de 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 3-hidroxibutilo, 4-hidroxibutilo; o ésteres hidroxialquílicos tal como 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexan-, octahidro-4,7-metano-1H-inden-dimetanol- o metilpropanodiolmonoacrilato, -monometacrilato, -monoetacrilato, -monocrotonato, -monomaleinato, -monofumarato o -monoitaconato.

45 También pueden usarse productos de reacción de ésteres cíclicos, tal como por ejemplo  $\epsilon$ -caprolactona, y los ésteres hidroxialquílicos o cicloalquílicos descritos anteriormente (por ejemplo puede obtenerse con el nombre Tone<sup>®</sup> M 100 de la empresa DOW Chemicals). Preferentemente, el monómero (i) se selecciona del grupo de (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo y  $\epsilon$ -caprolactona esterificada a base de hidroximetilacrilato.

50 El monómero (ii) puede seleccionarse del grupo de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico.

55 Preferentemente el monómero (ii) se selecciona del grupo de ácido acrílico y ácido metacrílico.

Con respecto al monómero (iii) puede tratarse de

- 60 • compuestos vinil aromáticos, tal como por ejemplo viniltoluenos,  $\alpha$ -metilestireno, p-, m- o p-metilestireno, 2,5-dimetilestireno, p-metoxiestireno, p-terc-butilestireno, p-dimetilaminoestireno, p-acetamidoestireno y m-vinilfenol, en particular preferentemente estireno;
- ésteres del ácido acrílico o ácido metacrílico, tal como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de iso-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de isoamilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de  $\alpha$ -etilhexilo, (met)acrilato de furfurilo, 65 (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de 3,5,5-trimetilhexilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de laurilo,

- (met)acrilato de hexadecilo, (met)acrilato de octadecilo, (met)acrilato de estearilo y (met)acrilato de etiltriglicol; (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato isobornilo;
- acrilato de aminoetilo, metacrilato de aminoetilo, alilamina, acrilato de N-metiliminoetilo o metacrilato de terc-butilaminoetilo;
  - 5 • acrilato o metacrilato de N,N-di(metoximetil)aminoetilo o acrilato o metacrilato de N,N-di(butoximetil)aminopropilo;
  - amidas de ácido (met)acrílico tal como amida de ácido (met)acrílico, amida del ácido N-metil-, N-metilol-, N,N-dimetilol-, N-metoximetil-, N,N-di(metoximetil), -N-etoximetil- y/o N,N-di(etoxietil)-(met)acrílico;
  - carbamato o alofanato de acriloloxi- o metacriloloxietil-, propil- o butilo; ejemplos adicionales de monómeros adecuados, que contienen grupos carbamato, se describen en los documentos de patente US 3 479 328, US 3 674 838, US 4 126 747, US 4 279 833 o US 4 340 497;
  - 10 • monómeros que contienen grupos epóxido tal como el éster glicídico del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico o alilglicidil éter;
  - compuestos etilénicamente di- o multifuncionales, preferentemente diacrilatos, triacrilatos y/o ésteres de ácido(met)acrílico de alcoholes polifuncionales, en particular (met)acrilato de alilo, di(met)acrilato de hexanodiol, di(met)acrilato de etilenglicol, di-(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de butanodiol o tri(met)acrilato de trimetilolpropano.

Preferentemente, el monómero (iii) se selecciona del grupo de los ésteres del ácido acril(met)acrílico libres de grupos hidroxilo y estireno.

Preferentemente, en el caso del monómero (iv) se trata de ácido vinilfosfónico.

Ejemplos de resinas aminoplásticas se describen por ejemplo en Römpp Lexikon Lacke y Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, página 29, "Aminoharze", el libre de texto "Lackadditive" de Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, Nueva York, 1998, páginas 242 y siguientes, el libro "Paints, Coatings and Solvents", segunda edición completamente revisada, Edit. D. Stoye y W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, Nueva York, 1998, páginas 80 y siguientes, los documentos de patente US 4 710 542 A o EP 0 245 700 A1 así como en el artículo de B. Singh y colaboradores "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry", en Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, volumen 13, páginas 193 a 207.

Preferentemente la resina aminoplástica es una resina de melamina, tal como se comercializa por ejemplo con el nombre comercial Cymel<sup>®</sup> 327 de la empresa Cytec.

De acuerdo con una forma de realización adicional, así mismo preferida de la presente invención, el compuesto monomérico (D) usado en la polimerización en emulsión en la etapa c) presenta al menos un grupo hidroxilo.

Un microgel libre de emulsionante que se encuentra en dispersión de este tipo se encuentra en una estructura de núcleo/envuelta. A este respecto, la zona interior reticula por completo de manera correspondiente a la definición dada anteriormente. La zona exterior de este microgel de núcleo/envuelta no está en cambio reticulada. Una reticulación de la envuelta exterior tiene lugar con el uso de un compuesto monomérico con al menos un doble enlace polimerizable por radicales sólo en condiciones de secado para la preparación de lacados de múltiples capas correspondientes.

Una reticulación parcial en la laca acabada a través de la envuelta exterior está garantizada sólo cuando se usa un compuesto monomérico que contiene grupos hidroxilo con al menos un doble enlace polimerizable por radicales.

De manera correspondiente a esta forma de realización, la mezcla monomérica polimerizada no participa en la reticulación para dar el microgel.

Además, una composición de recubrimiento que contiene esta dispersión de microgel libre de emulsionante muestra una adherencia tan excelente, que puede utilizarse también en lacados de múltiples capas que cuentan como críticos, en particular en relación con lacas transparentes en polvo, en el lacado en serie de automóviles.

En el caso de los polímeros de núcleo/envuelta o microgeles descritos anteriormente, de acuerdo con una forma de realización preferida la polimerización en emulsión se lleva a cabo en presencia de un compuesto monomérico adicional (D), que contiene al menos un doble enlace polimerizable por radicales y ningún grupo hidroxilo.

También un microgel libre de emulsionante que se encuentra en dispersión de este tipo se encuentra en una estructura de núcleo/envuelta. A este respecto la zona interior está reticulada por completo de manera correspondiente a la definición dada anteriormente. La zona exterior de este microgel de núcleo/envuelta está así mismo no reticulada. En contraposición al polímero de núcleo/envuelta descrito anteriormente, en las condiciones de secado para la preparación de lacados de múltiples capas correspondientes no puede tener lugar ninguna reticulación de la envuelta exterior.

De manera correspondiente a esta forma de realización se garantiza que el polímero en emulsión no pueda participar en la reticulación durante la formación de película. Con ello se consigue una adherencia suficiente sobre sustratos de plástico o bajo lacas transparentes en polvo.

- 5 De manera correspondiente a una forma de realización así mismo preferida de la presente invención, el microgel presenta un índice de acidez entre 10 y 45 mg de KOH/g, en particular entre 10 y 30 mg de KOH/g.

Con ello se garantiza una estabilidad suficiente de la dispersión en agua.

- 10 Esta polimerización, desde el punto de vista metodológico, no presenta ninguna particularidad, sino que tiene lugar de acuerdo con los métodos habituales y conocidos de la polimerización en emulsión por radicales en presencia de al menos un iniciador de polimerización.

- 15 Ejemplos de iniciadores de polimerización adecuados son iniciadores que forman radicales libres tal como dialquilperóxidos, tal como peróxido de di-terc-butilo o peróxido de dicumilo; hidroperóxidos, tal como hidroperóxido de cumeno o hidroperóxido de terc-butilo; perésteres, tal como perbenzoato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, per-3,5,5-trimetil-hexanoato de terc-butilo o per-2-etilhexanoato de terc-butilo; peroxodisulfato de potasio, de sodio o de amonio; azodinitrilos tal como azobisisobutironitrilo; iniciadores de escisión de C-C tal como benzpinacolsilil éter; o una combinación de un iniciador no oxidante con peróxido de hidrógeno. Preferentemente se usan iniciadores insolubles en agua. Los iniciadores se utilizan preferentemente en una cantidad del 0,1 al 25 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,75 al 10 % en peso, con respecto al peso total de monómeros (a).
- 20

- Una posibilidad es la iniciación de la polimerización mediante un sistema redox. Este procedimiento bien conocido en la técnica de polimerización en emulsión aprovecha el hecho de que los hidroperóxidos se excitan mediante agentes de reducción adecuados ya a temperaturas muy bajas para la disociación radicalaria.
- 25

- Agentes de reducción adecuados son por ejemplo metabisulfito de sodio o su producto de adición de formaldehído (hidroximetansulfonato de Na). También es muy adecuado ácido isoascórbico. Es especialmente ventajosa la combinación de hidroperóxido de terc-butilo, ácido (iso)ascórbico y sulfato de hierro (II).
- 30

El uso de esta mezcla tiene la ventaja de que la polimerización puede iniciarse a temperatura ambiente.

- En las soluciones o las emulsiones acuosas se polimerizan entonces los monómeros correspondientes con ayuda de los iniciadores formadores de radicales mencionados anteriormente a temperaturas de 30 a 95 °C, preferentemente de 40 a 95 °C, y con el uso de sistemas redox a temperaturas de 35 a 90 °C. En el caso de trabajar bajo sobrepresión, la polimerización en emulsión puede llevarse a cabo también a temperaturas por encima de 100 °C.
- 35

- Esto mismo es válido para la polimerización en disolución, cuando se emplea un disolvente orgánico de alto punto de ebullición y/o sobrepresión.
- 40

- Se prefiere empezar con la alimentación de iniciador algún tiempo, en general aproximadamente de 1 a 15 minutos, antes de la alimentación de los monómeros. Así mismo, se prefiere un procedimiento en el que la adición de iniciador comienza en el mismo momento que la adición de los monómeros y por ejemplo se hora después de que haya finalizado la adición de los monómeros. El iniciador se añade preferentemente en una cantidad constante por unidad de tiempo. Después de finalizar la adición de iniciador se mantiene la mezcla de reacción a la temperatura de polimerización (por regla general de 1 a 1,5 horas) a la temperatura de polimerización, hasta que se han hecho reaccionar esencialmente por completo todos los monómeros utilizados. "Que se ha hecho reaccionar esencialmente por completo" significará que se ha hecho reaccionar preferentemente el 100 % en peso de los monómeros utilizados, pero que también es posible que pueda quedar sin reaccionar un bajo contenido en monómeros residuales de como máximo hasta aproximadamente el 0,5 % en peso, con respecto al peso de la mezcla de reacción.
- 45
- 50

- Como reactores para la polimerización mixta por injerto se tienen en cuenta los tanques agitadores, cascadas de calderas agitadoras, reactores tubulares, reactores de bucle o reactores a medida habituales y conocidos, tal como se describen por ejemplo en el documento de patente DE 10 71 241 B1, las solicitudes de patente EP 0 498 583 A1 o DE 198 28 742 A1 o en el artículo de K. Kataoka en Chemical Engineering Science, volumen 50, número 9, 1995, páginas 1409 a 1416.
- 55

- La dispersión de microgel libre de emulsionante descrita anteriormente es adecuada de acuerdo con la invención especialmente para la producción de un lacado de varias capas, en particular en la industria automovilística.
- 60

Se prefiere muy especialmente el uso de la dispersión de microgel libre de emulsionante en la composición de recubrimiento colorante, es decir en una laca de base.

Los mejores resultados con respecto a las propiedades reológicas, mecánicas y ópticas se consiguen cuando el porcentaje de microgel, con respecto a los sólidos de la capa obtenible a partir de la misma, se encuentra entre el 20 y el 85 %, preferentemente entre el 20 y el 65 %.

5 También es sorprendente que las dispersiones de microgel libres de emulsionante, de acuerdo con la invención, además de los silicatos estratificados habituales puedan utilizarse en lacas de base diluibles en agua. En este caso, las películas de laca resultantes de ello, no muestran la resistencia al agua de condensación insuficiente, en comparación con lacas de base sin adición de la dispersión de microgel de acuerdo con la invención.

10 Para el uso de acuerdo con la invención, el lacado de múltiples capas se compone de tres capas distintas entre sí, es decir de

1) una primera capa, que se encuentra sobre el sustrato eléctricamente conductor, de un agente de revestimiento separado por electroforesis;

15 2) una segunda capa, colorante, que puede obtenerse a partir de una composición de recubrimiento diluible en agua, que contiene la dispersión de microgel libre de emulsionante de acuerdo con la invención; y

3) una tercera capa de una laca transparente.

20 En el caso de este lacado de múltiples capas a partir de en particular sólo tres capas diferentes entre sí ha de destacarse que el lacado de múltiples capas resultante también presenta una resistencia al desprendimiento de rocas suficiente, que puede atribuirse a las propiedades particulares de la laca de base diluible en agua que contiene el microgel libre de emulsionante de la presente invención.

Igualmente es posible que el lacado de múltiples capas se componga de cuatro capas distintas entre sí, es decir de

25 1) una primera capa, que se encuentra sobre el sustrato eléctricamente conductor, de un agente de revestimiento separado por electroforesis;

2) una segunda capa de una imprimación o un material de relleno;

30 3) una tercera capa, colorante, que puede obtenerse a partir de una composición de recubrimiento diluible en agua, que contiene la dispersión de microgel libre de emulsionante de acuerdo con la invención; y

4) una cuarta capa de una laca transparente.

Una ventaja en esta estructura de cuatro capas es que la capa colorante curada influye aún más positivamente en las propiedades de protección contra desprendimiento de rocas de la capa de relleno.

35 Mediante el uso del microgel libre de emulsionante de acuerdo con la invención puede conseguirse un grosor de capa esencialmente superior, con respecto a las lacas de base convencionales. El grosor de la capa curada, preparada a partir de una composición de recubrimiento que contiene la dispersión de microgel libre de emulsionante de acuerdo con la invención, puede encontrarse entre 15 y 55 µm.

40 En el caso de los agentes de revestimiento separados por electroforesis, se trata de composiciones acuosas de recubrimiento con un sólido de aproximadamente el 10 al 20 % en peso, que portan habitualmente aglutinantes, sustituyentes iónicos o sustituyentes convertibles en grupos iónicos así como grupos que pueden realizar una reticulación química, así como contienen pigmentos y otros aditivos habituales.

45 Ejemplos de tales lacas de electroinmersión se describen en los documento DE 28 24 418 A1, DE 33 24 211 A1, EP 0 082 291, EP 0 178 531, EP 0 227 975, EP 0 234 395, EP 0 245 786, EP 0 261 385, EP 0 310 971, EP 0 333 327, EP 0 414 199, EP 0 456 270, EP 0 478 514 y US 3 922 253.

50 La capa de laca transparente, que en el caso de un lacado de múltiples capas para automóviles está dispuesta por encima de la capa de laca de base colorante, puede obtenerse mediante aplicación y secado de una composición acuosa de laca transparente o que contiene disolvente, habitual, que se encuentra como mezcla de un solo componente o de dos componentes y contiene una o varias resinas de base como aglutinantes de formación de película. Siempre que los aglutinantes no sean autorreticulantes, la composición de laca transparente puede

55 contener opcionalmente también reticulantes. Como aglutinantes de formación de película (resinas de base) pueden usarse por ejemplo resinas de poliéster, de poliuretano y/o de poli(met)acrilato.

Además de los aglutinantes que reticulan químicamente así como opcionalmente reticulantes, estas lacas transparentes pueden contener agentes auxiliares habituales de las lacas, tal como por ejemplo catalizadores, agentes de nivelación y agentes fotoprotectores.

60 Ejemplos de composiciones de laca transparente que contienen disolvente en mezcla de un solo componente o de dos componentes se describen en los documentos DE 38 26 693 A1, DE 40 17 075 A1, DE 41 24 167 A1, DE 41 33 704 A1, DE 42 04 518 A1, DE 42 04 611 A1, EP 0 257 513, EP 0 408 858, EP 0 523 267 y EP 0 557 822.

65

Ejemplos de composiciones acuosas de laca transparente en mezcla de un solo componente o de dos componentes se describen en los documentos DE 39 10 829 A1, DE 40 09 931 A1, DE 40 09 932 A1, DE 41 01 696 A1, DE 41 32 430 A1, DE 41 34 290 A1, DE 42 03 510 A1, EP 0 365 098, EP 0 365 775, EP 0 469 079 y EP 0 546 640, en particular en los documentos DE 44 19 216 A1 y DE 44 42 518 A1.

5 También la capa de laca transparente puede prepararse a partir de una laca transparente de polvo o una suspensión de laca transparente de polvo.

10 Con respecto a la laca transparente de polvo o la suspensión de laca transparente de polvo se remite a los documentos DE 42 22 194 A1, DE 42 27 580 A1, EP 0 509 392, EP 0 509 393, EP 0 522 648, EP 0 544 206, EP 0 555 705, EP 0 652 265, EP 0 666 779, así como al documento EP 0 714 958.

15 En cambio, es también posible transferir la dispersión de microgel de acuerdo con la invención a una fase no acuosa, y utilizarla en composiciones de recubrimiento que contienen disolvente.

15 Para lograr microgeles en fase no acuosa, debe extraerse el agua de los microgeles que se encuentran en fase acuosa, de acuerdo con la invención.

20 Esto puede producirse mediante cualquier procedimiento conocido, por ejemplo mediante secado por pulverización, liofilización o evaporación, opcionalmente bajo presión reducida.

Después de la extracción del agua, el microgel de acuerdo con la invención puede encontrarse en forma de polvo o como masa resinosa.

25 De acuerdo con una variante preferida, se transfiere el microgel que se encuentran en fase acuosa en una fase orgánica líquida. Esto puede tener lugar mediante una destilación azeotrópica. En este sentido puede procederse de modo que la dispersión acuosa de microgel libre de emulsionante, a temperatura elevada, opcionalmente bajo presión reducida, se añade de manera continua o discontinua a un reactor, que contiene un agente de arrastre, es decir un disolvente o una mezcla de varios disolventes, de los que al menos uno forma un azeótropo con agua.

30 El reactor está equipado con un dispositivo de condensación adecuado y un separador de agua con retorno. Tras alcanzar la temperatura de ebullición del azeótropo se eleva la fase azeotrópica gaseosa (es decir agente de arrastre y agua) hasta el dispositivo de condensación. Allí condensa el azeótropo y discurre desde allí hasta el separador de agua. En el separador de agua tiene lugar una separación de fases entre el agente de arrastre y el agua. En el caso de una destilación azeotrópica llevada a cabo de manera continua, el agente de arrastre fluye de vuelta al reactor, de modo que sólo deben utilizarse pequeñas cantidades de agente de arrastre. El agua obtenida del separador de agua está libre de constituyentes orgánicos y puede utilizarse de nuevo para la producción de la dispersión acuosa de microgel de acuerdo con la invención.

40 El agente de arrastre puede seleccionarse del grupo de xileno, acetato de butilo, metilisobutilcetona, metilamilcetona, pentanol, hexanol o etilhexanol.

45 Una ventaja esencial en este sentido es que el agente de arrastre, después de tener lugar la transferencia a la fase orgánica, permanece allí, y es ventajoso para el uso de composiciones de recubrimiento que contienen disolvente. Con respecto al uso adicional de estos microgeles presentes en fase orgánica para la producción de composiciones de recubrimiento que contienen disolvente, en el caso de los agentes de arrastre mencionados se trata de disolventes adecuados.

50 Este procedimiento se caracteriza, debido a la reutilización simultánea del agente de arrastre y del agua producida sin etapas de procedimiento adicionales, por una cantidad extraordinaria de compatibilidad con el medio ambiente, dado que no se generan productos secundarios a eliminar, que se producen en grandes cantidades en comparación con procedimientos de preparación conocidos.

55 En una forma particular de destilación azeotrópica, ésta se lleva acabo de tal manera que la dispersión acuosa de microgel libre de emulsionante se añade en una mezcla de un agente de arrastre y un disolvente orgánico, de alto punto de ebullición. Este disolvente orgánico, de alto punto de ebullición, impide durante la transferencia a la fase orgánica, una aglutinación de los microgeles a la pared del reactor.

60 El disolvente de alto punto de ebullición puede seleccionarse del grupo de los ésteres de glicol, tal como por ejemplo acetato de butilglicol y/o acetato de butildiglicol.

Tal como en el caso del agente de arrastre, en el caso del disolvente de alto punto de ebullición, se trata así mismo de un componente habitual para una composición de recubrimiento que contiene disolvente.

65 El microgel que puede obtenerse de esta manera puede usarse en particular para composiciones de recubrimiento que contienen disolvente.

Una forma de uso preferida de la invención es el uso en lacas de base que contienen disolvente, en particular lacas de base de efecto y lacas transparentes, para el lacado de cubrición o lacado de automóviles.

5 Este microgel que se encuentra en fase orgánica confiere a estas composiciones de recubrimiento que contienen disolvente así mismo un comportamiento de aplicación excelente y magníficas propiedades decorativas, que se muestran por ejemplo por medio de un marcado efecto metálico, una resistencia muy buena contra escurrimiento en las verticales (SCA - *Sagging Control Agent*), ausencia de velado, resistencia contra desprendimiento por laca transparente, buena cubrición de estrías de rectificado y el cumplimiento de las especificaciones de propiedades habituales en la industria automovilística.

10 Los microgeles pueden usarse así mismo adecuadamente para la preparación de lacas transparentes que contienen disolvente, composiciones de recubrimiento de bobina y lacas de secado al horno para aplicaciones industriales así como pinturas para el sector de la construcción.

15 Una particularidad adicional de este microgel se basa en su alta resistencia a la cizalladura. Esta propiedad permite por primera vez un uso de microgeles de este tipo para la producción de preparaciones de pigmento, en particular como agente de aplicación en frío para pastas de tono. Con ello se consigue que las pastas de tono así producidas presenten un alto contenido en pigmento con, al mismo tiempo, una baja viscosidad.

20 **EJEMPLOS:**

**Preparación de los productos de partida**

25 **Dispersión de acrilato 1:**

En un recipiente de reacción de 2 l con agitador y un recipiente de alimentación se pesan 305 g de butilglicol y se calienta hasta 120 °C. A 120 °C se dosifica uniformemente a partir del recipiente de alimentación una mezcla de 40 g de estireno, 53,3 g de metacrilato de butilo, 462,3 g de acrilato de laurilo, 152,4 g de acrilato de de 2-hidroxiethyl, 6,5 g de ácido vinilfosfónico, 41,6 g de ácido acrílico y 15,1 g de per-2-etilhexanoato de terc-butilo en el plazo de 2 horas. Después de finalizar la alimentación se polimeriza posteriormente durante 0,5 horas. A continuación se dosifica una mezcla de 7,2 g de butilglicol y 1,5 g de per-2-etilhexanoato de terc-butilo en el plazo de 0,1 horas. Después de finalizar esta alimentación se polimeriza posteriormente durante 1,5 horas.

35 Después se añade una mezcla de 14,3 g de dimetiletanolamina y 970 g de agua desionizada. Se obtiene una dispersión estable con un contenido en sólidos del 36 % (30 minutos a 180 °C).

**Dispersión de acrilato 2:**

40 En un recipiente de reacción de 2 l con agitador y un recipiente de alimentación se pesan 300 g de butilglicol y se calienta hasta 120 °C. A 120 °C se dosifica uniformemente a partir del recipiente de alimentación una mezcla de 146,4 g de acrilato de 2-etilhexilo, 120 g de estireno, 160 g de metacrilato de butilo, 255,2 g de monometacrilato de polipropilenglicol con un peso molecular medio de 350, 105 g de acrilato de de 4-hidroxibutilo, 7,2 g de ácido vinilfosfónico, 46,2 g de ácido acrílico y 23,2 g de per-2-etilhexanoato de terc-butilo en el plazo de 3 horas. Después de finalizar la alimentación se polimeriza posteriormente durante 0,5 horas. A continuación se dosifica una mezcla de 7,2 g de butilglicol y 1,5 g de per-2-etilhexanoato de terc-butilo en el plazo de 0,1 horas. Después de finalizar esta alimentación se polimeriza posteriormente durante 1,5 horas.

50 Después se añade una mezcla de 18,7 g de dimetiletanolamina y 850 g de agua desionizada. Se obtiene una dispersión estable con un contenido en sólidos del 41 % (30 minutos a 180 °C).

**Dispersión de acrilato 3:**

55 En un recipiente de reacción de 2 l con agitador y un recipiente de alimentación se pesan 300 g de butilglicol y se calienta hasta 100 °C. A 100 °C se dosifica uniformemente a partir del recipiente de alimentación una mezcla de 576,6 g de acrilato de 2-etilhexilo, 210 g de acrilato de de 4-hidroxibutilo, 7,2 g de ácido vinilfosfónico y 46,2 g de ácido acrílico y en el plazo de 3 horas. A partir de un segundo recipiente de alimentación se dosifica una mezcla de 25,2 g de per-2-etilhexanoato de terc-butilo y 48 g de butilglicol en el plazo de 3,5 horas. Ambas alimentaciones se inicial al mismo tiempo. Después de finalizar la segunda alimentación se polimeriza posteriormente durante 2 horas.

60 Después se añaden 18,1 g de dimetiletanolamina y 800 g de agua desionizada. Se obtiene una dispersión estable con un contenido en sólidos del 41 % (30 minutos a 180 °C).

**Dispersión de acrilato 4:**

65

En un recipiente de reacción de 2 l con agitador y un recipiente de alimentación se pesan 305 g de butilglicol y se calienta hasta 100 °C. A 100 °C se añaden a partir de un recipiente de alimentación un 10 por ciento en peso de una mezcla de 257,8 g de acrilato de butilo, 54 g de estireno, 72 g de metacrilato de butilo, 229,7 g de monometacrilato de polipropilenglicol con un peso molecular medio de 350, 94 g de acrilato de 4-hidroxibutilo, 6,5 g de ácido vinilfosfónico, 41,6 g de ácido acrílico y 15,1 g de per-2-etilhexanoato de terc-butilo. Después de 20 minutos se dosifica uniformemente el 90 por ciento en peso restante de la mezcla en el plazo de 3 horas a 100 °C. Después de finalizar la alimentación se polimeriza posteriormente durante 0,5 horas. A continuación se dosifica una mezcla de 7,2 g de butilglicol y 0,8 g de per-2-etilhexanoato de terc-butilo en el plazo de 0,1 horas. Después de finalizar esta alimentación se polimeriza posteriormente durante 2 horas.

Después se añade una mezcla de 15,4 g de dimetiletanolamina y 1590 g de agua desionizada. Se obtiene una dispersión estable con un contenido en sólidos del 28 % (30 minutos a 180 °C).

#### Dispersión de acrilato 5 (para ejemplo de aplicación):

En un recipiente de reacción de 4 l con agitador y un recipiente de alimentación se pesan 200 g de butilglicol y se calienta hasta 120 °C. A 120 °C se dosifica uniformemente a partir del recipiente de alimentación una mezcla de 285 g metacrilato de metilo, 140 g acrilato de 2-etilhexilo, 60 g de metacrilato de 2-hidroxipropilo, 15 g de ácido metacrílico y 10 g de per-2-etilhexanoato de terc-butilo en el plazo de 3 horas. Después de finalizar la alimentación se polimeriza posteriormente durante 0,5 horas. A continuación se dosifica una mezcla de 10 g de butilglicol y 1 g de per-2-etilhexanoato de terc-butilo en el plazo de 0,1 horas. Después de finalizar esta alimentación se polimeriza posteriormente durante 1,5 horas.

Después se añaden 15,5 g de dimetiletanolamina y 1630 g de agua desionizada. Se obtiene una dispersión estable con un contenido en sólidos del 22% (30 minutos a 180 °C).

#### Dispersión de poliuretano 1:

En un recipiente de reacción de 6 l con refrigerador de reflujo se pesan 602,3 g de un poliéster con un peso molecular promedio en número de 1440 a base de un ácido graso dimerizado (Pripol<sup>®</sup> 1013 de la empresa Unichema) y 1,6-hexanodiol con un índice de acidez inferior a 3, 56 g de ácido dimetilpropiónico, 306,2 g de tetrametilxililendiisocianato, 241 g metiletilcetona y 0,9 g dilaurato de dibutilestaño. Esta mezcla se mantiene a 80 °C hasta que el contenido en isocianato asciende al 2,35 %. A continuación se añaden 90,4 g de trimetilolpropano y 23 g de metiletilcetona y se lleva a 80 °C hasta un contenido en isocianato de < 0,03 %. Después se añaden una mezcla de 33,5 g de dimetiletanolamina y 1085 g de agua desionizada y a continuación 1598 g de agua desionizada. Después de una destilación a vacío, en la que se elimina la metiletilcetona, se obtiene una dispersión con un contenido en sólidos del 28 % (60 minutos a 120 °C).

#### Dispersión de poliuretano 2 (para ejemplo de aplicación):

En un recipiente de reacción de 4 l con refrigerador de reflujo se pesan 249,4 g de un poliéster con un peso molecular promedio en número de 2100 a base de 1,6-hexanodiol y ácido isoftálico,

15,9 g de ácido dimetilpropiónico, 86,9 de tetrametilxililendiisocianato, 0,2 g de dilaurato de dibutilestaño y 117,2 g de metiletilcetona y se calienta hasta 85 °C. Esta mezcla se mantiene a 85 °C hasta que el contenido en isocianato asciende al 1,95 %. A continuación se añaden 76,8 g de un éster de ácido di-trimetilolpropanmonoláurico y a 85 °C se lleva hasta un contenido en isocianato de < 0,02 %. Después se añaden una mezcla de 10,7 g de dimetiletanolamina y 1080 g de agua desionizada. Después de una destilación a vacío, en la que se elimina la metiletilcetona, se obtiene una dispersión con un contenido en sólidos del 29 % (60 minutos a 120 °C).

#### Dispersión de poliéster 1 (para ejemplo de aplicación):

En un recipiente de reacción de 4 l con agitador y columna de relleno se pesan 332,8 g de neopentilglicol, 283,2 g de 1,6-hexanodiol, 696 g de un ácido graso dimerizado (Pripol<sup>®</sup> 1013 de la empresa Unichema) y 184,2 g de Anhídrido de ácido hexahidroftálico y se calienta de modo que la temperatura de cabeza de la columna no supera 100 °C. La temperatura de esterificación máxima asciende a 230 °C. En el caso de un índice de acidez por debajo de 10 se enfría. A 150 °C se añade 307,2 g de anhídrido de ácido trimelítico y se calienta de modo que la temperatura de cabeza de la columna no supera 100 °C. La temperatura de esterificación máxima asciende a 180 °C. En el caso de un índice de acidez de 30 se enfría. Se obtiene un poliéster con un peso molecular calculado de 1870 y un índice de hidroxilo de 83.

A una temperatura por debajo de 100 °C se dosifican una mezcla de 42,7 g de dimetiletanolamina y 1380 g de agua desionizada y a continuación se añaden 1910 g de agua desionizada. Se obtiene una dispersión estable con un contenido en sólidos del 30 % (60 minutos a 120 °C).

#### Preparación de las dispersiones de microgel de acuerdo con la invención

**Dispersión de microgel 1:**

5 En un recipiente de reacción de 2 l con refrigerador de reflujo se pesan 834,7 g de la dispersión de acrilato 1, y se añaden con agitación sucesivamente 139,9 g de una resina de melamina comercialmente disponible (Cymel<sup>®</sup> 327 de la empresa Dyno Cytec), 1 g de dimetiletanolamina y 580 g de agua desionizada a la preparación. Se calienta hasta 95 °C y se condensa durante 7 horas a 95 °C. Después se enfría y se añaden 14 g de dimetiletanolamina a la preparación.

10 Se obtiene una dispersión estable con un contenido en sólidos del 24 % (30 minutos a 180 °C). Una muestra de esta dispersión diluida con tetrahidrofurano muestra un fuerte enturbiamiento.

**Dispersión de microgel 2:**

15 En un recipiente de reacción de 2 l con refrigerador de reflujo se pesan 830,7 g de la dispersión de acrilato 2, y se añaden con agitación sucesivamente 162,3 g de una resina de melamina comercialmente disponible (Cymel<sup>®</sup> 327 de la empresa Dyno Cytec) y 800 g de agua desionizada a la preparación. Se calienta hasta 94 °C y se condensa durante 10 horas a 94 °C. Después se enfría y se añaden 11,9 g de dimetiletanolamina a la preparación. Se obtiene una dispersión estable con un contenido en sólidos del 24 % (30 minutos a 180 °C). Una muestra de esta dispersión diluida con tetrahidrofurano muestra un fuerte enturbiamiento.

20

**Dispersión de microgel 3:**

25 En un recipiente de reacción de 4 l con refrigerador de reflujo se pesan 830,7 g de la dispersión de acrilato 3, y se añaden con agitación sucesivamente 162,3 g de una resina de melamina comercialmente disponible (Cymel<sup>®</sup> 327 de la empresa Dyno Cytec) y 800 g de agua desionizada a la preparación. Esta mezcla se calienta hasta 94 °C y se mantiene 10 horas a 94 °C. Después se añaden 11,7 g de dimetiletanolamina a la preparación. A continuación se añaden una mezcla de 15,9 g de estireno, 23,7 g de metacrilato de butilo, 14,5 g de acrilato de 4-hidroxibutilo y 1,9 g de per-2-etilhexanoato de terc-butilo a 90 °C. Después de una hora a 90 °C se añade una mezcla de 0,4 g de per-2-etilhexanoato de terc-butilo y 2 g de butilglicol, se calienta hasta 95 °C y se polimeriza posteriormente durante 2 horas a 95 °C. Después del enfriamiento y la adición de 330 g de agua desionizada se obtiene una dispersión estable con un contenido en sólidos del 22% (30 minutos a 180 °C). Una muestra de esta dispersión diluida con tetrahidrofurano muestra un fuerte enturbiamiento.

30

**Dispersión de microgel 4:**

35 En un recipiente de reacción de 2 l con refrigerador de reflujo se pesan 847,9 g de la dispersión de acrilato 4, y se añaden con agitación sucesivamente 115 g de una resina de melamina comercialmente disponible (Cymel<sup>®</sup> 327 de la empresa Dyno Cytec) y 400 g de agua desionizada a la preparación. Esta mezcla se calienta hasta 97 °C y se mantiene 9 horas a 97 °C. Después del enfriamiento y la adición de 7,7 g de dimetiletanolamina se obtiene una dispersión estable con un contenido en sólidos del 22% (30 minutos a 180 °C). Una muestra de esta dispersión diluida con tetrahidrofurano muestra un fuerte enturbiamiento.

40

**Dispersión de microgel 5:**

45 En un recipiente de reacción de 2 l con refrigerador de reflujo se pesan 194 g de agua desionizada y 200 g de la dispersión de microgel 4 y se calienta con agitación hasta 82 °C. A 82 °C se añade una mezcla de 30 g metacrilato de metilo, 46,4 g de acrilato de laurilo, 2,4 g de acrilamida, 1,6 g de 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo (AIBN), 350 g de dispersión de microgel 4 y 55 g de agua desionizada y se polimeriza posteriormente durante 3 horas a 82 °C. Después del enfriamiento y la adición de 0,7 g de dimetiletanolamina se obtiene una dispersión estable con un contenido en sólidos del 23% (30 minutos a 180 °C). Una muestra de esta dispersión diluida con tetrahidrofurano muestra un fuerte enturbiamiento.

50

**Uso de las dispersiones de microgel de acuerdo con la invención****Ejemplo de aplicación 1:**

55 Para la producción de una laca de base acuosa metálica se procesan 107,1 g de la dispersión de poliuretano 1 y 312,5 g de la dispersión de microgel de acuerdo con la invención 1, una mezcla de 50 g de dispersión de poliéster 1, 0,4 g de dimetiletanolamina y 35 g de agua desionizada, 16,6 g de una resina de melamina comercialmente disponible (Cymel<sup>®</sup> 327 de la empresa Dyno Cytec), 42,9 g de un bronce aluminio comercialmente disponible, previamente empastado en 56,2 g de butilglicol y 31,6 g de n-butanol y de una mezcla de 20,2 g de un espesante de acrilato comercialmente disponible (Latekoll<sup>®</sup> D de la empresa BASF) y 46 g de agua desionizada para dar una laca. Con dimetiletanolamina se ajusta el valor de pH a de 8,00 a 8,30 y con agua desionizada a una viscosidad de 100 mPas (medida a 1000 s<sup>-1</sup>).

60

**Ejemplo de aplicación 2:**

65



Se procede tal como en el Ejemplo 1. Sin embargo se cambian los 312,5 g de dispersión de microgel 1 por 312,5 g de la dispersión de microgel de acuerdo con la invención 2.

**Examen visual:**

5 Las lacas de base acuosa preparadas de acuerdo con los ejemplos de aplicación 1 y 2 descritos anteriormente se aplican mediante aplicación por pulverización en cada caso sobre una chapa de acero con un tamaño de 70 x 70 cm en una cabina de pulverización climatizada, de modo que se obtiene un grosor de capa seca 15 - 18 µm. Después de 5 minutos de tiempo de ventilación se dotan las chapas en cada caso de una laca transparente en serie de  
10 automóviles comercialmente disponible con un grosor de capa seca de 40 - 45 µm y se secan las capas a continuación durante 30 minutos a 140 °C.

Mediante el uso de las dispersiones de microgel de acuerdo con la invención se obtienen lacados que se caracterizan por una muy buena orientación de aluminio, muy poca tendencia al velado así como por un excelente nivel de laca de cubrición.  
15

**Ejemplo de aplicación 3:**

20 Para la producción de una laca de base acuosa metálica se procesan 93,1 g de la dispersión de poliuretano 2, 245,5 g de la dispersión de microgel de acuerdo con la invención 3, 165,5 g de dispersión de acrilato 5, 19,4 g de una resina de melamina comercialmente disponible (Cymel<sup>®</sup> 327 de la empresa Dyno Cytec), 42,9 g de un bronce aluminio comercialmente disponible, previamente empastado en 56,2 g de butilglicol y 31,6 g de n-butanol y de una mezcla de 19,8 g de un espesante de acrilato comercialmente disponible (Latekoll<sup>®</sup> D de la empresa BASF) y 50 g de agua desionizada, para dar una laca. Con dimetiletanolamina se ajusta el valor de pH a 8,00 a 8,30 y con agua desionizada a una viscosidad de 100 mPas (medida a 1000 s<sup>-1</sup>).  
25

**Ejemplo de aplicación 4:**

30 Se procede tal como en el Ejemplo 3. Sin embargo se cambian los 245,5 g de dispersión de microgel 3 por 234,8 g de la dispersión de microgel de acuerdo con la invención 5.

**Ejemplo comparativo 1:**

35 Se procede tal como en el Ejemplo 3. Sin embargo se cambian los 245,5 g de dispersión de microgel 3 por 216 g de una dispersión de microgel, preparada a partir del Ejemplo 9 del documento DE 39 40 316.

**Examen del ensayo de chorro de vapor:**

40 Las lacas de base acuosa preparadas de acuerdo con los ejemplos de aplicación 3 y 4 y el ejemplo comparativo 1 descritos anteriormente se aplican mediante aplicación por pulverización en cada caso sobre un sustrato de policarbonato recubierto de 5 x 10 cm en una cabina de pulverización climatizada de modo que se obtiene un grosor de capa seca de 15 - 18 µm. Después de un secado intermedio de 10 minutos a 80 °C se dotan los sustratos así lacados en cada caso de una laca transparente 2K comercialmente disponible en la industria automovilística para el lacado de plástico con un grosor de capa seca de 40 - 45 µm y se secan las capas a continuación durante 45  
45 minutos a 80 °C.

Sobre estas probetas recubiertas se raya en cada caso una cruz de San Andrés con una longitud de corte de 10 cm con un punzón rascador según Sikkens, tipo Erichsen 463, hoja 1 mm con un ángulo de corte de aproximadamente 30°.  
50

La probeta respectiva y la lanza de chorro de vapor se fijan de modo que el centro del chorro se encuentra sobre la cruz de San Andrés, que el chorro de vapor sea paralelo a una raya y la distancia de la lanza de chorro de vapor a la probeta ascienda a 10 cm y el ángulo de incidencia ascienda a 90°.

55 Con agua caliente a 60 °C se irradia durante 60 s la probeta con un patrón de chorro trapezoidal con una corriente volumétrica de 11 - 11,5 l/min.

La evaluación tiene lugar a través de una inspección visual:

60 Ningún desconchado o hasta como máximo 1 mm de infiltración es o.k.  
Una infiltración de >1 mm hasta desconchados de gran superficie es no o.k.

Los resultados individuales pueden verse en la siguiente Tabla:

65

Tabla I

<b>Ejemplos de laca</b>	<b>Adherencia</b>	<b>Desconchados según el ensayo de chorro de vapor</b>
Ejemplo 1	Gt 0	1 mm
Ejemplo 2	Gt 0	0 mm
Ejemplo 3	Gt 0	0 mm
Ejemplo 4	Gt 0	0 mm
Ejemplo comparativo 1	Gt 3	9 mm

5 La Tabla I muestra claramente que mediante el uso de las dispersiones de microgel de acuerdo con la invención se obtienen lacados que se caracterizan por una buena adherencia sobre policarbonato. Así mismo, los ejemplos de acuerdo con la invención muestran una muy buena orientación de aluminio y estabilidad así como un nivel de laca de cubrición excelente.

## REIVINDICACIONES

1. Microgel libre de emulsionante, dispersado en fase acuosa, que puede obtenerse mediante
- 5 a) preparación de un poliacrilato (A) en presencia de al menos un compuesto (B) que presenta un grupo ácido fosfónico, presentando el poliacrilato (A) al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo carboxilo;
- b) reticulación en fase acuosa de la mezcla de reacción procedente de la etapa a) con una resina aminoplástica (C);
- 10 c) polimerización en emulsión posterior de la mezcla de reacción procedente de la etapa b) con al menos un compuesto monomérico (D), que contiene al menos un doble enlace polimerizable por radicales.
2. Microgel libre de emulsionante de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el poliacrilato (A) puede obtenerse mediante polimerización
- 15 • de un monómero (i) con al menos un doble enlace polimerizable y al menos un grupo hidroxilo;
- de un monómero (ii) con al menos un doble enlace polimerizable y al menos un grupo carboxilo; y
- de un monómero (iii) sin grupo hidroxilo y sin grupo carboxilo con al menos un doble enlace polimerizable.
3. Microgel libre de emulsionante, dispersado en fase acuosa, que puede obtenerse mediante
- 20 a) preparación de un poliacrilato (E) mediante copolimerización
- de un monómero (i) con al menos un doble enlace polimerizable y al menos un grupo hidroxilo;
- de un monómero (ii) con al menos un doble enlace polimerizable y al menos un grupo carboxilo; y
- 25 • de un monómero (iv) con al menos un doble enlace polimerizable y al menos un grupo ácido fosfónico;
- b) reticulación en fase acuosa de la mezcla de reacción procedente de la etapa a) con una resina aminoplástica (C);
- 30 c) polimerización en emulsión posterior de la mezcla de reacción procedente de la etapa b) con al menos un compuesto monomérico (D), que contiene al menos un doble enlace polimerizable por radicales.
4. Microgel libre de emulsionante de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** la copolimerización se lleva a cabo en presencia de un monómero adicional (iii) sin grupo hidroxilo y sin grupo carboxilo, que presenta al menos un doble enlace polimerizable.
- 35 5. Microgel de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizado por que** el monómero (i) se selecciona del grupo de (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo y  $\epsilon$ -caprolactona esterificada a base de (met)acrilato de hidroxilo.
- 40 6. Microgel de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 5, **caracterizado por que** el monómero (ii) se selecciona del grupo de ácido acrílico y ácido metacrílico.
7. Microgel de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 6, **caracterizado por que** el monómero (iii) se selecciona del grupo de los ésteres de ácido acril(met)acrílico, libres de grupos hidroxilo, y estireno.
- 45 8. Microgel de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** el monómero (iv) es ácido vinilfosfónico.
9. Microgel de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la resina aminoplástica es una resina de melamina.
- 50 10. Microgel de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** al menos un compuesto monomérico (D) presenta al menos un grupo hidroxilo.
11. Microgel de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la polimerización en emulsión se lleva a cabo en presencia de un compuesto monomérico adicional (D), que contiene al menos un doble enlace polimerizable por radicales y ningún grupo hidroxilo.
- 55 12. Microgel de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** presenta un índice de acidez entre 10 y 45 mg de KOH/g.
- 60 13. Uso de una dispersión de microgel libre de emulsionante de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores para la producción de un lacado de múltiples capas, en particular en la industria automovilística.
14. Uso de acuerdo con la reivindicación 13 para la producción de una laca de base.
- 65

15. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 13 o 14, **caracterizado por que** el porcentaje de microgel, con respecto a los sólidos de la capa obtenible a partir de la misma, se encuentra entre el 20 y el 85 %, preferentemente entre el 20 y el 65 %.