

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 408**

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: **05.08.2004 E 04744749 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.02.2016 EP 1654296**

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

30 Prioridad:

08.08.2003 DE 10336770

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

04.04.2016

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 2 565 408 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 sin emulsionante así como a su uso en un barnizado de varias capas, en particular en el barnizado en serie de carrocerías en bruto de automóviles.

10 Para el barnizado en serie de carrocerías en bruto de automóviles se usa en general un barnizado de varias capas de, en total, cuatro capas diferentes unas de otras (estructura de cuatro capas), aplicándose una tras otra estas cuatro capas en instalaciones independientes de barnizado:

15 la primera capa que se encuentra directamente sobre la chapa del automóvil es una capa aplicada electroforéticamente (capa de electrorrevestimiento, capa KTL), que se aplica mediante barnizado electroforético por inmersión, sobre todo barnizado por inmersión catódico (KTL), con el fin de la protección contra la corrosión y a continuación se calcina.

20 La segunda capa que se encuentra sobre la capa de electrorrevestimiento y que tiene un espesor de aproximadamente 30 a 40 μm es una denominada capa de carga que, por un lado, ofrece protección frente a ataques mecánicos (función de protección frente al impacto de piedras), por otro lado, garantiza una estabilidad de barniz protector suficiente, es decir, alisa la superficie rugosa de la carrocería en bruto para el posterior barnizado protector y rellena irregularidades de menor tamaño. Los barnices usados para la producción de esta capa de carga contienen, aparte de aglutinantes, también pigmentos. A este respecto, la capacidad de uso de los pigmentos usados tiene una influencia en la estabilidad del barniz protector de todo el barnizado de varias capas y también en el brillo de la capa de carga, tal como se requiere por algunos fabricantes de automóviles. La capa de carga se genera en su mayor parte mediante aplicación con campanas de alta rotación electrostáticas y un posterior proceso de calcinación a temperaturas superiores a 130 °C.

25 La tercera capa que se encuentra sobre la capa de carga es la capa de barniz de base que, mediante pigmentos correspondientes, da el color deseado a la carrocería. El barniz de base se aplica en un procedimiento de pulverización convencional. El espesor de capa de esta capa de barniz de base convencional se encuentra, en función del tono de color, entre aproximadamente 12 a 25 μm . La mayoría de las veces se aplica esta capa, en particular en el caso de barnices de efecto metálico, en dos etapas de procedimiento. En una primera etapa se realiza la aplicación mediante campanas de alta rotación electrostáticas, seguido de una segunda aplicación mediante pulverización neumática. Esta capa se seca temporalmente (en el caso del uso de barniz de base acuoso) con radiadores de infrarrojos y/o mediante convección de aire caliente.

30 La cuarta capa, que es la superior, que se encuentra sobre la capa de barniz de base, es la capa de barniz claro que se aplica la mayoría de las veces en una aplicación mediante campanas de alta rotación electrostáticas. Confiere a la carrocería el brillo deseado y protege el barniz de base frente a influencias del entorno (radiación UV, agua salobre, etc.).

A continuación, la capa de barniz de base y la capa de barniz claro se calcinan conjuntamente.

- 40 A un barniz de base que se puede diluir en agua, que se puede emplear en este barnizado de varias capas, o a una capa de barniz de base producida a partir del mismo se plantean, aparte de la propiedad que confiere color, también otros requisitos esenciales:

45 por un lado, la capa de barniz de base en el estado endurecido debe conducir a una alineación óptima de los copos de aluminio usados como pigmentos de efecto. Esta propiedad conocida por la expresión "efecto flip/flop" es de importancia determinante para todo barnizado metálico. Se consigue un "efecto flip/flop" particularmente bueno cuando los pigmentos de efecto con forma de placa están alineados en la medida de lo posible de forma uniforme en un ángulo plano con respecto a la capa de barniz. Una orientación del aluminio muy buena también contribuye a que no aparezca el aspecto negativo de la denominada "formación de nubes".

50 Además, la capa de barniz de base debe presentar una adherencia definida de forma exacta con respecto a las capas de barniz que se encuentran por debajo y por encima de la misma. Con ello, el barniz de base tiene una influencia determinante sobre la resistencia al impacto de piedras del barnizado de varias capas resultante de carrocerías en serie de automóviles. En este contexto, cabe señalar que la resistencia al impacto de piedras es un denominado "criterio k. o.", es decir, que solo se deben emplear aquellos barnizados de varias capas en el funcionamiento de producción que previamente hayan superado el ensayo de impacto de piedras según VDA. Este ensayo se ha superado cuando el barnizado de varias capas terminado con una sollicitación mecánica definida de forma exacta presenta desconchados que no sobrepasan un área determinada y que se deben a una separación de la capa de barniz de base de la capa de carga situada por debajo. Por consiguiente, se debe ajustar la adherencia de la capa de barniz de base de tal manera que, por un lado, sea suficientemente elevada para que no se desprenda la capa de barniz claro de la misma, sin embargo, a pesar de esto sea tan reducida para no arrastrar en el caso del impacto de una piedra la capa de carga, lo que, de lo contrario, conduciría a considerables daños por corrosión en la carrocería del automóvil. Por otro lado, el barniz de base debe presentar una buena procesabilidad. Esto significa que en la medida de lo posible en una aplicación de pulverización se puede conseguir un espesor de capa tan alto que quede asegurada una cobertura de color suficiente. Si para el tono de color muy cubriente negro se necesitan únicamente 17 μm de espesor de la capa de barniz de base para una cobertura de color suficiente, entonces para el

tono de color menos cubriente blanco se necesitan al menos 45 μm . Todavía es un problema considerable aplicar un espesor de capa de este tipo con un proceso de pulverización, ya que deben estar presentes correspondientemente las propiedades reológicas del barniz de base que se puede diluir en agua. En barnices de base con pigmentos de efecto metálico, la problemática que se ha descrito anteriormente, es decir, de garantizar una estabilidad suficiente con un espesor de capa habitual de aproximadamente 18 μm , es particularmente evidente. Un tono de color particularmente crítico en este contexto es plata metálica.

Por la expresión "propiedades reológicas" se entiende que el barniz, por un lado, en el proceso de pulverización, es decir, con elevadas velocidades de cizalla, tiene una viscosidad tan reducida que se puede pulverizar fácilmente y, por otro lado, en el caso de llegar sobre el sustrato, es decir, en caso de reducidas velocidades de cizalla, tiene una viscosidad tan alta que es suficientemente estable y no muestra formación de lágrimas de barniz. Cuanto mayor haya de ser el espesor de capa, mayor es el problema de combinar estas propiedades contradictorias. También la configuración de un efecto metálico marcado está relacionada con estas propiedades. Esta problemática fundamental probablemente también es el motivo de por qué una pluralidad de documentos tratan de sistemas de aglutinantes especialmente ajustados o incluso de aditivos especiales para barnices de base que se pueden diluir en agua.

Para la mejora de las propiedades reológicas y para la mejor configuración del efecto metálico se describen aditivos particulares (documento EP-0 281 936). En este caso se trata de filosilicatos especiales que contienen cantidades considerables de iones de metal alcalino o alcalinotérreo. Estos iones conducen con frecuencia a causa de su efecto de atracción de agua a una peor resistencia a agua de condensación en la estructura global de un revestimiento de automóvil.

Por tanto, una pretensión de los fabricantes de barnices es evitar en la medida de lo posible tales aditivos y usar como aglutinantes aquellos polímeros que aporten por sí mismos las propiedades deseadas, los denominados polímeros "hechos a medida".

Uno de los representantes más importantes de esta especie son micropartículas de polímero reticuladas, presentes en dispersión acuosa, o denominados también de forma abreviada "microgeles". La adición de microgeles no solo causa una mejora de las propiedades reológicas, sino que también tiene una considerable influencia en la estabilidad del barniz que se va a aplicar, la alineación de los pigmentos de efecto y la adherencia del barniz de base sobre la capa de carga situada por debajo y, por tanto, una influencia decisiva sobre la resistencia al impacto de piedras del barnizado de varias capas. No obstante, se puede constatar que mediante la adición de microgeles no se influye de manera positiva en todas las propiedades que se han mencionado anteriormente:

por los documentos EP 0 030 439 B1 y EP 0 242 235 A1 son conocidos microgeles particulares. Sin embargo, las dispersiones de microgel acuosas descritas allí como ventajosas también para barnizados metálicos no son microgeles completamente reticulados, sino que pertenecen a los denominados microgeles "core/shell" o designados también de "núcleo/envuelta".

Por la expresión "estructura core/shell" se entiende que la partícula de polímero está estructurada esencialmente de dos zonas distintas: la zona interior (core) está rodeada por una zona exterior (shell), teniendo estas zonas una composición química diferente y, como resultado de esto, también propiedades físicas diferentes.

El núcleo de este microgel se puede obtener a partir de una mezcla que contiene, aparte de monómeros monofuncionales, también monómeros difuncionales. La reticulación se realiza mediante el uso de un emulsionante. A continuación, esta micropartícula reticulada de este modo de acuerdo con el documento EP 0 030 439 B1 se reviste e injerta con una capa de polímero acrílico no reticulado. De forma correspondiente al documento EP 0 242 235 A1, la micropartícula reticulada se reviste con una capa de compuestos aromáticos que se pueden polimerizar.

Además, en el documento EP 0 030 439 B1 se describe cómo traspasar los microgeles presentes en dispersión acuosa a una fase no acuosa y usar los mismos para composiciones de revestimiento que contienen disolvente.

Por los documentos EP 0 038 127 B1, EP 0 029 637 A1 y GB 2 159 161 A son conocidos microgeles que se pueden obtener mediante polimerización de monómeros adecuados en presencia de un emulsionante, por ejemplo, *N,N*-bis(hidroxietil)taurina. Por el término "emulsionante" se ha de entender aquellos compuestos que presentan tanto un resto hidrófilo como uno hidrófobo. Los emulsionantes causan una estabilización de emulsiones, es decir, de sistemas dispersos de dos líquidos o fases no miscibles entre sí, o solo parcialmente, de los cuales uno está finamente distribuido en otro. Una definición más extensa de tales compuestos se da, por ejemplo, en "Römpps Chemie Lexikon" (tomo 2, 8ª edición, 1981, pág. 1126-1127). En general se diferencia entre emulsionantes iónicos, no iónicos y anfóteros. Para composiciones de revestimiento que confieren color se usan emulsionantes que presentan como resto hidrófilo un grupo procedente de ácido sulfónico y como resto hidrófobo, un resto alquilo de ácido graso de cadena más larga. Una desventaja sustancial de los microgeles preparados mediante el uso de un emulsionante radica en la permanencia del emulsionante en el microgel terminado, ya que el último, por ejemplo a causa de las agrupaciones que contienen azufre (grupos ácido sulfónico) presentes en el emulsionante, así solo se puede emplear para una pluralidad de aplicaciones con considerables desventajas. Así, tales microgeles a causa del emulsionante contenido en los mismos tienen propiedades desventajosas, por ejemplo en relación con su uso en barnices de base que se pueden diluir en agua en la industria automovilística, en particular en relación con el

almacenamiento de agua y la resistencia a agua de condensación.

5 También el documento EP-0 502 934 describe una dispersión de microgel. La misma sirve tanto para la mejora de las propiedades reológicas como para el aumento de la estabilidad frente a formación de gases de barnices de base metálicos acuosos. La preparación de estas dispersiones de microgel se realiza mediante una policondensación monoetápica de un poliesterpoliol con una resina aminoplástica (resina de melamina) en fase acuosa. El uso de este microgel en barnices de base en el barnizado de carrocerías de automóviles, no obstante, tiene la desventaja de que la adherencia entre la capa de barniz de base y una capa de barniz claro que se encuentra sobre la misma, aplicada a partir de un barniz claro en polvo o una suspensión de barniz claro en polvo, no se corresponde con los requisitos prescritos por la industria automovilística.

10 Por el documento EP 1 156 089 A1 son conocidos copolímeros de bloques de acrilato que llevan grupos ácido fosfórico.

15 El documento US 4 245 036 A describe mezclas de gelatina-látex claras a base de poliacrilatos.

20 Además, por los documentos DE 195 04 015 A1 y WO 96/24619 A1 son conocidos microgeles que se preparan mediante polimerización de un compuesto etilénicamente monofuncional (poliacrilato) con al menos un compuesto etilénicamente di- o multifuncional en presencia de un poliéster. En este caso, el poliéster actúa como emulsionante y estabilizante. Estos microgeles tienen la desventaja de que las propiedades reológicas de estos barnices no se corresponden ya con los mayores requisitos de la industria automovilística. Esto se muestra de forma particularmente evidente en relación con los requisitos a la viscosidad, por un lado, y a la estabilidad, por otro lado. Así, mediante el uso de estos microgeles no es posible facilitar un barniz de base acuoso que tenga, con una velocidad de cizalla de 1000 s^{-1} , una viscosidad de como máximo $120 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ y, a este respecto, sea tan estable que se consigan los espesores de etapa necesarios de $20 - 30 \mu\text{m}$ (dependiendo del respectivo tono de color, también menores o mayores) sin lágrimas de barniz.

30 Además, por los documentos WO 00/63265 y WO 00/63266 son conocidos microgeles que se pueden obtener a partir de un procedimiento de polimerización multietápico, 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, el producto obtenido de este modo se hace reaccionar con un reticulante. Sin embargo, en el caso de la reacción de ácido trimelítico o su anhídrido con el poli(met)acrilato aparece un riesgo de gelificación.

35 El objetivo de la presente invención es la facilitación de un microgel que se pueda diluir en agua, que se pueda emplear en barnices de base que se pueden diluir en agua, en particular para la industria automovilística. Los barnizados de varias capas que se pueden obtener a partir de esto han de superar las desventajas que se han descrito anteriormente del estado de la técnica, en particular, la capa que confiere color debe presentar una suficiente insensibilidad frente a la formación de nubes y el nivel global de propiedades del barnizado de varias capas terminado ha de satisfacer el requisito elevado de los fabricantes de automóviles (en particular en relación con el aspecto y la resistencia al impacto de piedras).

45 Además, este microgel debe ser bastante compatible en particular con sistemas de aglutinante a base de poliuretanos y poliacrilatos y dar revestimientos de calidad particularmente alta.

Este objetivo se consigue de acuerdo con la invención mediante un microgel sin emulsionante, dispersado en fase acuosa, que se puede obtener mediante

- 50 a) preparación de un poliacrilato (A) en presencia de al menos un compuesto (B) que presenta un grupo ácido fosfónico, que no es un emulsionante, 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);

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

60 El poliacrilato (A) resultante de la etapa a) se puede someter antes de la etapa b) a una polimerización en emulsión con al menos un compuesto monomérico (D), conteniendo el compuesto monomérico (D) al menos un doble enlace que se puede polimerizar por radicales. Una composición de revestimiento que contiene esta dispersión de microgel sin emulsionante muestra una adherencia tan excelente que se puede emplear también en barnizados de varias capas considerados críticos, en particular en relación con barnices claros en polvo, en el barnizado en serie de automóviles.

65 Gracias a la presencia del grupo ácido fosfónico durante la etapa de reacción a) queda garantizado que en la fase acuosa la mezcla que se puede obtener a partir de la etapa a) reaccione con la resina aminoplástica (C) en la etapa b) hasta dar una dispersión de microgel, es decir, que se formen partículas reticuladas, sin que se perjudique la

estabilidad de la dispersión. Así se evita de manera eficaz una coagulación de la dispersión. 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 ni ácido trimelítico ni su anhídrido. Estos compuestos tienen la desventaja decisiva de que aumentan considerablemente el riesgo de la gelificación en la preparación de microgeles en una reacción con un poli(met)acrilato.

La reacción hasta dar el microgel de acuerdo con la invención es posible de forma independiente de un valor de pH de la mezcla de reacción habitual para composiciones de revestimiento que se pueden diluir en agua. Por tanto, queda garantizada una reticulación independientemente del grado de neutralización: aun con un grado de neutralización del 100 % tiene lugar una reticulación, incluso con una resina de melamina poco reactiva a bajas temperaturas de calcinación (es decir, de menos de 100 °C) tal como, por ejemplo, hexametoximetilmelamina. Frente a esto, el grado de neutralización en la preparación de dispersiones de microgel del estado de la técnica tiene una considerable influencia en la reacción de reticulación: con un grado creciente de neutralización se reduce la reticulación, o incluso se impide. Gracias a la forma de preparación particular del microgel de acuerdo con la invención, además es posible seleccionar los disolventes necesarios en la preparación del poli(acrilato) (A) o (E) de tal manera que los mismos pueden permanecer en la composición de revestimiento preparada para la aplicación. Por consiguiente, se omite la retirada compleja de los disolventes necesarios para la polimerización. En este contexto se prefiere en particular butilglicol como disolvente.

Se reconoce el grado de la reticulación de los microgeles por el contenido de las partes insolubles. Las partes insolubles se determinan mediante el denominado "método de THF". Para esto se pesa en un tubo de centrifuga aproximadamente 1 g de la dispersión de microgel, se mezcla con 10 ml de tetrahidrofurano y se homogeniza durante aproximadamente 1 minuto en un baño de ultrasonidos. Después se centrifuga mediante una centrifuga con rotor de ángulo fijo durante 15 minutos a 13.500 rpm. A continuación se decanta cuidadosamente el sobrenadante y se seca el tubo en una estufa de laboratorio durante 6 h a 105 °C. Después del enfriamiento del tubo se vuelve a pesar el residuo. Las partes insolubles se calculan de acuerdo con la siguiente fórmula:

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

Por la expresión "en su mayor parte reticulado" se entiende aquellos microgeles que, en relación con la parte reticulada, presentan una parte de polímeros no reticulados no superior al 50 % en peso.

El microgel de acuerdo con la invención, sin emulsionante y modificado con ácido fosfónico, se encuentra en dispersión acuosa y confiere a las composiciones del revestimiento que contienen estas dispersiones de microgel una mayor viscosidad estructural, de tal manera que queda garantizada una estabilidad suficiente en la aplicación, pudiéndose endurecer las composiciones de revestimiento resultantes de forma tanto química como física.

En el marco de la presente invención, la propiedad "acuoso" significa que las dispersiones de acuerdo con la invención no contienen disolventes orgánicos, o solo cantidades inferiores. Las cantidades inferiores son aquellas cantidades que no destruyen la naturaleza acuosa de las dispersiones de acuerdo con la invención. La propiedad "con viscosidad estructural" significa que las composiciones de revestimiento que contienen estas dispersiones de microgel sin emulsionante muestran una viscosidad que con mayores tensiones de empuje o mayor gradiente de velocidad es menor que con valores menores (compárese con Römpf Lexikon Lacke und 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 dependiendo de la velocidad de cizalla es idéntica tanto con una velocidad creciente de cizalla como con una velocidad decreciente de cizalla. Este comportamiento de viscosidad estructural tiene en cuenta, por un lado, las necesidades de la aplicación de pulverización y, por otro lado, también las exigencias en cuanto a estabilidad en almacenamiento y sedimentación:

en el estado movido tal como, por ejemplo, al bombear una composición de revestimiento que contiene los microgeles de acuerdo con la invención, en la conducción anular de la instalación de barnizado y en la pulverización, la composición de revestimiento adopta un estado de baja viscosidad que garantiza una buena procesabilidad. Sin embargo, sin exposición a cizalla aumenta la viscosidad y de este modo se garantiza que la composición de revestimiento que ya se encuentra sobre la superficie del sustrato muestre una menor tendencia al escurrimiento en superficies verticales ("formación de lágrima de barniz"). Del mismo modo, la mayor viscosidad en el estado inmóvil, tal como, por ejemplo, en el almacenamiento, conduce a que se evite en su mayor parte una sedimentación de constituyentes sólidos dado el caso presentes, tales como pigmentos, o que quede garantizada una nueva agitación de los constituyentes sólidos solo débilmente sedimentados durante el tiempo de almacenamiento.

En el marco de la presente invención, la expresión "endurecimiento físico" significa el endurecimiento de una capa de un material de revestimiento mediante formación de película mediante cesión de disolvente del material de

revestimiento, realizándose el enlazado dentro del revestimiento a través de formación de bucles de las moléculas de polímero de los componentes formadores de película o de los aglutinantes (en relación con la expresión compárese con Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York, 1998, "Bindemittel", páginas 73 y 74). O, sin embargo, la formación de película se realiza a través de la coalescencia de las partículas de aglutinante (compárese con Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York, 1998, "Härtung", páginas 274 y 275). Para esto, habitualmente no se necesitan agentes de reticulación. Dado el caso se puede respaldar el endurecimiento físico mediante calor o mediante la acción de radiación actínica.

A diferencia de esto, la expresión "endurecimiento químico" significa el endurecimiento de una capa de un material de revestimiento mediante reacción química (véase "Härtung von Kunststoffen" en Römpps Chemie Lexikon, 8ª ed., 1983, pág. 1602 y siguientes). Habitualmente se consigue el endurecimiento químico mediante oxígeno del aire o mediante agentes de reticulación.

De forma correspondiente a una forma de realización preferente de la presente invención, el poliacrilato (A) se puede obtener mediante polimerización

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

Gracias a la cantidad de monómeros que contienen grupos hidroxilo se puede ajustar aquí la densidad de la reticulación. En caso de una cantidad reducida de monómeros que contienen grupos hidroxilo dependiendo del peso molecular del polímero, los puntos de reticulación se encuentran más separados. Si se aumenta la cantidad de los monómeros que contienen grupos hidroxilo, entonces los puntos de reticulación están dispuestos de forma más densa. De este modo se influye positivamente en la orientación de los pigmentos de efecto, en la estabilidad así como en la reología de la composición de revestimiento que contiene la dispersión de microgel sin emulsionante de acuerdo con la invención. Gracias a 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 se debe elegir demasiado elevada, ya que de lo contrario empeora la resistencia a agua de condensación.

Como ejemplo de compuestos que contienen grupos epóxido cabe mencionar productos de adición de ésteres de glicerilo de un ácido monocarboxílico ramificado en posición α con 5 átomos de carbono por molécula con ácido fosfónico. Se comercializa un éster de glicidilo particularmente preferente con la denominación comercial Cardura® E10 por la empresa Revolution. La elección de estos compuestos de partida garantiza de forma particularmente eficaz la independencia del valor de pH durante la reticulación.

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

a) preparación de un poliacrilato (E) mediante copolimerización

- de un monómero (i) con al menos un doble enlace que se puede polimerizar y al menos un grupo hidroxilo;
- de un monómero (ii) con al menos un doble enlace que se puede polimerizar y al menos un grupo carboxilo; y
- de un monómero (iv) con al menos un doble enlace que se puede polimerizar 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);

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

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

También de forma correspondiente a esta forma de realización, el microgel sin emulsionante y modificado con ácido fosfónico de acuerdo con la invención está presente en dispersión acuosa y confiere a las composiciones de revestimiento que contienen estas dispersiones de microgel una mayor viscosidad estructural, de tal manera que queda garantizada una estabilidad suficiente en la aplicación.

La ventaja particular de todos los microgeles sin emulsionante y modificados con ácido fosfónico de acuerdo con la invención de acuerdo con las formas de realización que se han descrito anteriormente es que su adición a las composiciones de revestimiento que se pueden diluir en agua causa una mejora clara y positiva de propiedades especiales.

Básicamente se puede constatar que están mejoradas las propiedades reológicas de las composiciones de revestimiento que se pueden diluir en agua, que se pueden obtener mediante el uso de esta dispersión de microgel sin emulsionante y modificada con ácido fosfónico, frente a las del estado de la técnica. Así, por ejemplo, un barniz de base que se puede diluir en agua, que se puede usar en la industria automovilística muestra ya con adición del

5 20 % de dispersión de microgel sin emulsionante de acuerdo con la invención, en relación con la parte de sólidos de la composición de revestimiento, una viscosidad de como máximo 100 mPa·s con una velocidad de cizalla de 1.000 s⁻¹, ascendiendo el espesor de película seca de la capa de barniz de base endurecida a 22 μm sin que se puedan observar lágrimas de barniz.

10 El microgel sin emulsionante y modificado con ácido fosfónico de acuerdo con la invención es adecuado en un grado particular para la preparación y formulación de barnices de base que se pueden diluir en agua, en particular para aquellos que se emplean en la industria automovilística.

15 Además, la dispersión de microgel sin emulsionante y modificada con ácido fosfónico de acuerdo con la invención confiere a la composición de revestimiento que confiere color una seguridad excelente de aplicación, en particular en relación con la insensibilidad a la formación de nubes.

20 Además, gracias a la adición de la dispersión de microgel sin emulsionante y modificada con ácido fosfónico de acuerdo con la invención a la composición de revestimiento que confiere color no se influye negativamente en el nivel global de propiedades del barnizado de varias capas terminado. Así, el barnizado de varias capas terminado muestra propiedades excelentes en relación con influencias mecánicas (resistencia al impacto de piedras).

25 Además, en las dispersiones de microgel sin emulsionante y modificadas con ácido fosfónico de acuerdo con la invención se puede constatar una capacidad de uso excelente junto con sistemas de aglutinante a base de poliuretanos, poliacrilatos o mezclas de poliuretanos y poliacrilatos. La buena capacidad de uso se muestra en particular en las buenas propiedades de adherencia de la película de barniz resultante sobre sustratos de plástico. La composición de revestimiento de una combinación de sistemas de aglutinante a base de poliuretanos y/o poliacrilatos y las dispersiones de microgel sin emulsionante de acuerdo con la invención dan revestimientos de

30 calidad muy alta.

En otra forma de realización así mismo preferente de la presente invención se lleva a cabo la copolimerización en presencia de un monómero adicional (iii) sin grupo hidroxilo y sin grupo carboxilo, que presenta al menos un doble enlace que se puede polimerizar. Gracias a la cantidad de monómeros que contienen grupos hidroxilo se puede ajustar aquí la densidad de la reticulación. En caso de una cantidad reducida de monómeros que contienen grupos hidroxilo dependiendo del peso molecular del polímero, los puntos de reticulación se encuentran más alejados. Si se aumenta la cantidad de monómeros que contienen grupos hidroxilo, entonces los puntos de reticulación están dispuestos con mayor densidad. Por ello se influye positivamente en la orientación de los pigmentos de efecto, en la estabilidad así como en la reología de la composición de revestimiento que contiene la dispersión de microgel sin emulsionante de acuerdo con la invención.

40 El monómero (i) puede estar seleccionado de los hidroxialquilésteres del ácido acrílico, ácido metacrílico o de otro ácido carboxílico α,β-olefinicamente insaturado que se deriva de un alquilenglicol, que está esterificado con el ácido, o que se pueden obtener mediante reacción del ácido carboxílico α,β-olefinicamente insaturado con un óxido de alqueno, tal como óxido de etileno u óxido de propileno, en particular hidroxialquilésteres 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, tales como 2-hidroxiethyl-, 2-hidroxi-propil-, 3-hidroxi-propil-, 3-hidroxi-butyl-, 4-hidroxi-butylacrilato, -metacrilato, -etacrilato, -crotonato, -maleinato, -fumarato o -itaconato; o hidroxialquiloalquilésteres tales como 1,4-bis(hidroxi-metil)ciclo-hexan-, octahidro-4,7-metano-1H-inden-dimanol- o metilpropanodiolmonoacrilato, -monometacrilato, -monoetacrilato, -monocrotonato, -monomaleinato, -monofumarato o -monoitaconato. También se pueden usar productos de reacción de ésteres cíclicos tales como, por ejemplo, ε-caprolactona y los hidroxialquil- o -cicloalquilésteres que se han descrito anteriormente (por ejemplo, con la denominación Tone[®] M 100 de la empresa DOW Chemicals). Preferentemente, el monómero (i) está seleccionado del grupo de hidroxietil(met)acrilato, hidroxipropil(met)acrilato, hidroxibutil(met)acrilato y ε-caprolactona esterificada a base de hidroxil(met)acrilato.

55 El monómero (ii) puede estar seleccionado del grupo de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico. Preferentemente, el monómero (ii) está seleccionado del grupo de ácido acrílico y ácido metacrílico.

60 En relación con el monómero (iii) se puede tratar de

- compuestos vinil aromáticos tales como, por ejemplo, viniltoluenos, α-metilestireno, p-, m- o p-metilestireno, 2,5-dimetilestireno, p-metoxiestireno, p-*tert*-butilestireno, p-dimetilaminoestireno, p-acetamidoestireno y m-vinilfenol, de forma particularmente preferente estireno;
- ésteres del ácido acrílico o metacrílico tales como metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, butil(met)-acrilato, iso-butyl(met)acrilato, *tert*-butyl(met)acrilato, isopropil(met)acrilato, pentil(met)-acrilato, isoamil(met)acrilato,

hexil(met)acrilato, α -etilhexil(met)acrilato, furfural(met)-acrilato, octil(met)acrilato, 3,5,5-trimetilhexil(met)acrilato, decil(met)acrilato, lauril(met)-acrilato, hexadecil(met)acrilato, octadecil(met)acrilato, estearil(met)acrilato y etiltriglicol(met)acrilato; ciclohexil(met)acrilato, isobornil(met)acrilato;

- aminoetilacrilato, aminoetilmetacrilato, alilamina, N-metiliminoetilacrilato o *terc*-butilaminoetilmetacrilato;
- *N,N*-di(metoximetil)aminoetilacrilato o -metacrilato o *N,N*-di(butoximetil)amino-propilacrilato o -metacrilato;
- amidas de ácido (met)acrílico tales como amida de ácido (met)acrílico, amida de ácido *N*-metil-, *N*-metilol-, *N,N*-dimetilol-, *N*-metoximetil-, *N,N*-di(metoximetil), -*N*-etoximetil- y/o *N,N*-di(etoxietil)-(met)acrílico;
- acrililoxi- o metacrililoxi- , propil- o butilcarbamato o -alofanato; otros ejemplos 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;
- monómeros que contienen grupos epóxido tales como el éster de glicidilo del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico o éter de alilglicidilo.
- compuestos etilénicamente di- o multifuncionales, preferentemente diacrilatos, triacrilatos y/o ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes polifuncionales, en particular alil(met)acrilato, hexanodioldi(met)acrilato, etilenglicoldi(met)acrilato, neopentilglicoldi(met)acrilato, butanodioldi-(met)acrilato o trimetilolpropantri(met)acrilato.

Preferentemente, el monómero (iii) está seleccionado del grupo de los ésteres de ácido acril(met)-acrílico sin grupos hidroxilo y estireno.

Como compuesto monomérico (D) se pueden emplear en el caso de compuestos sin grupos hidroxilo los de los monómeros (iii) que se han mencionado anteriormente; en el caso de compuestos que contienen grupos hidroxilo se emplean los de los monómeros (i) que se han mencionado anteriormente.

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

Están descritos ejemplos de resinas aminoplásticas, por ejemplo, en Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, página 29, "Aminoharze", el libro 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, tomo 13, páginas 193 a 207.

Preferentemente, la resina aminoplástica es una resina de melamina tal como se comercializa, por ejemplo, con la denominación comercial Cymel® 327 en la empresa Cytec.

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

Además, una composición de revestimiento que contiene esta dispersión de microgel sin emulsionante muestra una adherencia excelente, de tal manera que se puede emplear también en barnizados de varias capas que se consideran críticos, en particular en relación con barnices claros en polvo, en el barnizado en serie de automóviles.

De forma correspondiente a una forma de realización así mismo preferente de la presente invención, el microgel presenta un índice de acidez entre 10 y 45 mg KOH/g. Por ello queda garantizada una estabilidad suficiente de la dispersión en agua.

Esta polimerización no presenta ninguna particularidad desde el punto de vista metódico, sino que se realiza según los métodos habituales y conocidos de la polimerización en emulsión por radicales en presencia de al menos un iniciador de la polimerización. Son ejemplos de iniciadores de la polimerización adecuados iniciadores que forman radicales libres, tales como peróxidos de dialquilo, tales como peróxido de di-*terc*-butilo o peróxido de dicumilo; hidroperóxidos tales como hidroperóxido de cumeno o hidroperóxido de *terc*-butilo; perésteres tales 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; peroxidisulfato de potasio, sodio o amonio; azodinitrilos tales como azobisisobutironitrilo; iniciadores de escisión de C-C tales como éteres de benzpinacolsililo; una combinación de un iniciador no oxidante con peróxido de hidrógeno. Preferentemente se usan iniciadores insolubles en agua. Los iniciadores se emplean preferentemente en una cantidad del 0,1 al 25 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,75 al 10 % en peso en relación con el peso total de los monómeros. 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 mediante reductores adecuados son estimulados a la degradación por radicales ya a temperaturas muy bajas. Son reductores adecuados, por ejemplo, metabisulfito sódico o su producto de adición de formaldehído (hidroximetanosulfonato de Na). También es muy adecuado el ácido isoascórbico. Es particularmente ventajosa la combinación de hidroperóxido de *terc*-butilo, ácido (iso)ascórbico y sulfato de hierro (II). El uso de esta mezcla tiene la ventaja de que se puede iniciar la polimerización a temperatura ambiente.

En las soluciones o en las emulsiones acuosas, entonces, los monómeros correspondientes se polimerizan con ayuda de los iniciadores formadores de radicales que se han mencionado 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. Al trabajar bajo sobrepresión, la polimerización en emulsión se puede llevar a cabo también a temperaturas por encima de 100 °C.

5 Lo mismo se aplica para la polimerización en emulsión cuando se aplican disolventes orgánicos de mayor punto de ebullición y/o sobrepresión.

Se prefiere comenzar con la alimentación de iniciador algún tiempo, en general de aproximadamente 1 a 15 minutos, antes de la alimentación de los monómeros. Además se prefiere un procedimiento en el que la adición de iniciador se comience en el mismo momento que la adición de los monómeros y se termine aproximadamente media hora después de que se haya terminado la adición de los monómeros. El iniciador se añade preferentemente en cantidad constante por unidad de tiempo. Después de la terminación de la adición de iniciador, la mezcla de reacción se mantiene todavía a temperatura de polimerización (por norma general durante 1 a 1,5 horas) hasta que hayan reaccionado esencialmente por completo todos los monómeros empleados. "Reaccionado esencialmente por completo" significa que ha reaccionado preferentemente el 100 % en peso de los monómeros empleados, pero también que es posible que puede permanecer sin reaccionar un contenido reducido de monómero residual de como máximo hasta aproximadamente el 0,5 % en peso en relación con el peso de la mezcla de reacción. Como reactores para la polimerización de mezcla de injerto se consideran los recipientes de agitación, cascadas de recipientes de agitación, reactores tubulares, reactores de bucle o reactores Taylor 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, tomo 50, cuaderno 9, 1995, páginas 1409 a 1416.

La dispersión de microgel sin emulsionante que se ha descrito anteriormente es adecuada de acuerdo con la invención en particular para la preparación de un barnizado de varias capas, en particular en la industria automovilística.

Es muy particularmente preferente el uso de la dispersión de microgel sin emulsionante en la composición de revestimiento que confiere color, es decir, en un barniz de base.

Los mejores resultados en relación con las propiedades reológicas, mecánicas y ópticas se consiguen cuando la parte de microgel, en relación con los sólidos de la capa que se puede obtener a partir de esto, se encuentra entre el 20 y el 85 %, preferentemente entre el 20 y el 65 %. También es sorprendente que las dispersiones de microgel sin emulsionante de acuerdo con la invención, aparte de los filosilicatos habituales, se pueden emplear en barnices de base que se pueden diluir en agua. En este caso, las películas de barniz resultantes a partir de esto no muestran la resistencia insuficiente a agua de condensación en comparación con barnices de base sin la adición de la dispersión de microgel de acuerdo con la invención.

Para el uso de acuerdo con la invención, el barnizado de varias capas puede estar compuesto de tres capas distintas unas de otras, es decir, de

- 1) una primera capa que se encuentra sobre el sustrato eléctricamente conductivo de un agente de revestimiento depositado electroforéticamente;
- 2) una segunda capa que confiere color, que se puede obtener a partir de una composición de revestimiento que se puede diluir en agua, que contiene la dispersión de microgel sin emulsionante de acuerdo con la invención; y
- 3) una tercera capa de un barniz claro.

En este barnizado de varias capas de, en particular, solo tres capas diferentes unas de otras, cabe destacar que el barnizado de varias capas resultante también presenta una resistencia suficiente al impacto de piedras que se debe a las propiedades particulares del barniz de base que se puede diluir en agua, que contiene el microgel sin emulsionante de la presente invención.

Así mismo es posible que el barnizado de varias capas esté compuesto de cuatro capas distintas unas de otras, es decir, de

- 1) una primera capa que se encuentra sobre el sustrato eléctricamente conductivo de un agente de revestimiento depositado electroforéticamente;
- 2) una segunda capa de una imprimación o una carga;
- 3) una tercera capa que confiere color, que se puede obtener a partir de una composición de revestimiento que se puede diluir en agua, que contiene la dispersión de microgel sin emulsionante de acuerdo con la invención; y
- 4) una cuarta capa de un barniz claro.

Una ventaja en esta estructura de cuatro capas es que la capa que confiere color endurecida continua influyendo positivamente en las propiedades de protección frente al impacto de piedras de la capa de carga.

Gracias al uso del microgel sin emulsionante de acuerdo con la invención se puede conseguir un espesor de capa

sustancialmente mayor en relación con los barnices de base convencionales. El espesor de la capa endurecida producida a partir de una composición de revestimiento que contiene la dispersión de microgel sin emulsionante de acuerdo con la invención se puede encontrar entre 15 y 55 µm.

- 5 En el caso de los agentes de revestimiento que se deben depositar electroforéticamente se trata de composiciones de revestimiento acuosas con sólidos no por encima del 10 al 20 % en peso, que habitualmente llevan aglutinantes, sustituyentes iónicos o que se pueden convertir en grupos iónicos y grupos con capacidad de reticulación química y contienen pigmentos y otros aditivos habituales. Están descritos ejemplos para tales barnices de electroinmersión en los documentos 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 10 0 245 786, EP 0 261, 385, EP 0 310 971, EP 0 333 327, EP 0 414 199, EP 0 456 270, EP 0 476 514 y US 3 922 253.

- 15 La capa de barniz claro que está dispuesta en un barnizado de varias capas para automóviles por encima de la capa de barniz de base que confiere color se puede obtener mediante la aplicación y la calcinación de una composición de barniz claro habitual, que contiene disolvente o acuosa, que está presente como mezcla de un componente o dos componentes y que contiene una o varias resinas de base como aglutinantes formadores de película. Siempre que los aglutinantes no sean autorreticulantes, la composición de barniz claro puede contener dado el caso también reticulantes. Como aglutinantes formadores de película (resinas de base) se pueden usar, por ejemplo, resinas de poliéster, poliuretano y/o poli(met)acrilato.

- 20 Aparte de los aglutinantes que reticulan químicamente así como dado el caso reticulantes, estos barnices claros pueden contener coadyuvantes habituales para barnices tales como, por ejemplo, catalizadores, agentes de nivelado y fotoprotectores. Están descritos ejemplos de composiciones de barniz claro que contienen disolvente en mezcla de un componente o dos componentes 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 25 557 822. Están descritos ejemplos de composiciones de barniz claro acuosas en mezcla de un componente o dos componentes 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 el documento DE 44 19 216 A1 y DE 44 42 518 A1.

- 30 La capa de barniz claro se puede preparar también a partir de un barniz claro en polvo o una suspensión de barniz claro en polvo. En relación con el barniz claro en polvo o la suspensión de barniz claro en polvo se hace referencia 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 EP 0 714 958.

- 35 Pero también es posible traspasar la dispersión de microgel de acuerdo con la invención a una fase no acuosa y emplearla en composiciones de revestimiento que contienen disolvente. Para llegar a microgeles en fase no acuosa, de los microgeles de acuerdo con la invención presentes en fase acuosa se tiene que retirar el agua. Esto puede ocurrir mediante cualquier procedimiento conocido, por ejemplo mediante secado por pulverización, liofilización o evaporación, dado el caso a presión reducida. Después de la retirada del agua, el microgel de acuerdo con la 40 invención puede estar presente en forma de polvo o como masa resinosa.

- De acuerdo con una variante preferente, el microgel presente en fase acuosa se traspasa a una fase orgánica líquida. Esto puede ocurrir mediante una destilación azeotrópica. Aquí se puede proceder de tal manera que la dispersión de microgel sin emulsionante acuosa se pone a mayor temperatura, dado el caso con presión reducida, 45 de forma continua o discontinua en un reactor que contiene un agente de arrastre, es decir, un disolvente o una mezcla de varios disolventes, de los cuales al menos forma un azeótropo con agua. El reactor está equipado con un dispositivo de condensación adecuado y un separador de agua con devolución al reactor. Después de alcanzar la temperatura de ebullición del azeótropo, la fase azeotropa gaseosa (es decir, agente de arrastre y agua) asciende al dispositivo de condensación. Allí el azeótropo condensa y desde allí pasa al separador de agua. En el separador de 50 agua se realiza una separación de fases entre el agente de arrastre y el agua. En el caso de una destilación azeotropa realizada de forma continua, el agente de arrastre fluye de vuelta al reactor, de tal manera que se deben emplear solo cantidades reducidas de agente de arrastre. El agua obtenida del separador de agua está exenta de constituyentes orgánicos y se puede emplear de nuevo para la preparación de la dispersión de microgel acuosa de acuerdo con la invención. El agente de arrastre se puede seleccionar del grupo de xileno, acetato de butilo, metilisobutilcetona, metilamlicetona, pentanol, hexanol o etilhexanol. En este caso es una ventaja esencial que el agente de arrastre, después del traspaso realizado a la fase orgánica, permanece allí y es ventajoso para el uso de 55 composiciones de revestimiento que contienen disolvente. En relación con el uso adicional de estos microgeles presentes en fase orgánica para la preparación de composiciones de revestimiento que contienen disolvente se trata, en el caso de los agentes de arrastre mencionados, de disolventes adecuados. Este procedimiento se caracteriza, a causa de la reutilización simultánea del agente de arrastre y el agua producida sin etapas adicionales de procedimiento, por un grado extraordinario de compatibilidad con el medio ambiente, ya que no se producen 60 productos secundarios que se deban desechar que se producen en grandes cantidades en la comparación con procedimientos conocidos de preparación.

- 65 En una forma particular de la destilación azeotrópica, la misma se realiza de tal manera que la dispersión de microgel sin emulsionante acuosa se pone 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 evita, durante el traspaso a la fase orgánica, una adherencia de los microgeles a la pared del reactor. El disolvente de alto punto de ebullición se puede seleccionar del grupo de los ésteres de glicol, tales como, por ejemplo, acetato de butilglicol y/o acetato de butildiglicol. Como en el caso del agente de arrastre, en el caso del disolvente de alto punto de ebullición se trata también de un componente habitual para una composición de revestimiento que contiene disolvente. El microgel que se puede obtener de este modo se puede usar en particular para composiciones de revestimiento que contienen disolvente. Una forma de uso preferente de la invención es el empleo en barnices de base que contienen disolvente, en particular barnices de base de efecto y barnices claros, para el barnizado protector o barnizado de automóviles. Este microgel presente en fase orgánica confiere a estas composiciones de revestimiento que contienen disolvente así mismo un comportamiento excelente de aplicación y propiedades decorativas destacadas, que se muestran, por ejemplo, mediante un efecto metálico marcado, una resistencia muy buena frente al escurrimiento en la vertical (SCA- *Sagging Control Agent*), exención de nubes, resistencia frente a la nueva disolución por barniz claro, buena cobertura de estrías de pulido y el cumplimiento de las especificaciones de propiedades habituales en la industria automovilística. Los microgeles se pueden usar igualmente bien para la preparación de barnices claros que contienen disolvente, composiciones de revestimiento en continuo y barnices de calcinación para aplicaciones industriales así como pinturas para el sector de la construcción.

Otra particularidad de este microgel radica en su elevada resistencia a cizalla. Esta propiedad posibilita por primera vez un uso de tales microgeles para la producción de preparaciones de pigmento, en particular como agente de mezcla para pastas para dar color. Por ello se consigue que las pastas para dar color producidas de este modo presenten un elevado contenido de pigmentos con una viscosidad al mismo tiempo reducida.

EJEMPLOS:

25 Preparación de los productos de partida

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 calientan a 120 °C. A 120 °C se dosifica uniformemente en el intervalo de dos horas 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 2-hidroxietilacrilato, 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 la finalización de la alimentación se continúa polimerizando durante 0,5 horas. A continuación se dosifica en el intervalo de 0,1 horas una mezcla de 7,2 g de butilglicol y 1,5 g de per-2-etilhexanoato de *terc*-butilo. Después de la finalización de esta alimentación se continúa polimerizando durante 1,5 horas. Después se añade una mezcla de 14,3 g de dimetiletanolamina y 970 g de agua completamente desalinizada. Se obtiene una dispersión estable con un índice de acidez de 47 y un contenido de sólidos del 36 % (30 minutos a 180 °C).

Dispersión de acrilato 2:

En un recipiente de reacción de 2 l con agitador y un recipiente de alimentación se pesan 300 g de butilglicol y se calientan a 120 °C. A 120 °C se dosifica uniformemente en el intervalo de 3 horas del recipiente de alimentación una mezcla de 146,4 g de 2-etilhexilacrilato, 120 g de estireno, 160 g de metacrilato de butilo, 255,2 g de monometilmetacrilato de polipropilenglicol con un peso molecular medio de 350, 105 g de 4-hidroxibutilacrilato, 7,2 g de ácido vinilfosfónico, 46,2 g de ácido acrílico y 23,2 g de per-2-etilhexanoato de *terc*-butilo. Después de la finalización de la alimentación se continúa polimerizando durante 0,5 horas. A continuación se dosifica en el intervalo de 0,1 horas una mezcla de 7,2 g de butilglicol y 1,5 g de per-2-etilhexanoato de *terc*-butilo. Después de la finalización de esta alimentación se continúa polimerizando durante 1,5 horas. Después se añade una mezcla de 18,7 g de dimetiletanolamina y 850 g de agua completamente desalinizada. Se obtiene una dispersión estable con un índice de acidez de 47 y un contenido de sólidos del 41 % (30 minutos a 180 °C).

Dispersión de poliuretano (para ejemplo de aplicación):

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® 1013 de la empresa Unichema) y 1,6-hexanodiol con un índice de acidez por debajo de 3, 56 g de ácido dimetilolpropionico, 306,2 g de tetrametilxililendiisocianato, 241 g de metiletilcetona y 0,9 g de dilaurato de dibutilestaño. Esta mezcla se mantiene a 80 °C hasta que el contenido de isocianato ascienda al 2,35 %. A continuación se añaden 90,4 g de trimetilolpropano y 23 g de metiletilcetona y se llevan a 80 °C hasta un contenido de isocianato de <0,03 %. Después se añaden una mezcla de 33,5 g de dimetiletanolamina y 1085 g de agua completamente desalinizada y a continuación 1598 g de agua completamente desalinizada. Después de una destilación al vacío, en la que se retira la metiletilcetona, se obtiene una dispersión con un contenido de sólidos del 28 % (60 minutos a 120 °C).

Dispersión de poliéster (para ejemplo de aplicación):

En un recipiente de reacción de 4 l con agitador y columna de cuerpos de relleno se pesan 332,8 g de

neopentilglicol, 283,2 g de 1,6-hexanodiol, 696 g de un ácido graso dimerizado (Pripol[®] 1013 de la empresa Unichema) y 184,2 g de anhídrido de ácido hexahidroftálico y se calientan de tal manera que la temperatura de cabeza de la columna no supera los 100 °C. La temperatura máxima de esterificación asciende a 230 °C. Con un índice de acidez por debajo de 10 se enfría. A 150 °C se añaden 307,2 g de anhídrido de ácido de trimelítico y se calienta de tal manera que la temperatura de cabeza de la columna no supere los 100 °C. La temperatura máxima de esterificación asciende a 180 °C. Con un índice de acidez de 30 se enfría. Se obtiene un poliéster con un peso molecular calculado de 1870 y un número hidróxido de 83. A una temperatura por debajo de 100 °C se dosifica una mezcla de 42,7 g de dimetiletanolamina y 1380 g de agua completamente desalinizada y a continuación se añaden 1910 g de agua completamente desalinizada. Se obtiene una dispersión estable con un contenido de sólidos del 30 % (60 minutos a 120 °C).

Preparación de las dispersiones de microgel de acuerdo con la invención

Dispersión de microgel 1:

En un recipiente de reacción de 2 l con refrigerador de reflujo se pesan 834,7 g de la dispersión de acrilato I y con agitación se añaden sucesivamente 139,9 g de una resina de melamina disponible en el mercado (Cymel[®] 327 de la empresa Dyno Cytec), 1 g de dimetiletanolamina y 580 g de agua completamente desalinizada a la preparación. Se calienta a 95 °C y se condensa durante 7 horas a 95 °C. Después se enfría y se añaden 14 g de dimetiletanolamina a la preparación. Se obtiene una dispersión estable con un contenido de sólidos del 24 % (60 minutos a 120 °C). Una muestra de esta dispersión con tetrahidrofurano diluida muestra un intenso enturbiamiento.

Dispersión de microgel 2:

En un recipiente de reacción de 2 l con refrigerador de reflujo se pesan 830,7 g de la dispersión de acrilato 2 y con agitación se añaden sucesivamente 162,3 g de una resina de melamina disponible en el mercado (Cymel[®] 327 de la empresa Dyno Cytec) y 800 g de agua completamente desalinizada a la preparación. Se calienta a 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 de sólidos del 24 % (60 minutos a 120 °C). Una muestra de esta dispersión con tetrahidrofurano diluida muestra un intenso enturbiamiento.

Uso de las dispersiones de microgel de acuerdo con la invención

Ejemplo de aplicación 1:

Para la preparación de un barniz de base de agua metálico, 107,1 g de la dispersión de poliuretano y 312,5 g de la dispersión de microgel I de acuerdo con la invención, una mezcla de 50 g de dispersión de poliéster, 0,4 g de dimetiletanolamina y 35 g de agua completamente desalinizada, 16,6 g de una resina de melamina disponible en el mercado (Cymel[®] 327 de la empresa Dyno Cytec), 42,9 g de un bronce de aluminio disponible en el mercado, amasado previamente en 56,2 g de butilglicol y 31,6 g de *n*-butanol y una mezcla de 24,6 g de un espesante de acrilato disponible en el mercado (Latekoll[®] D de la empresa BASF) y 46 g de agua completamente desalinizada se procesan hasta dar un barniz. El valor del pH se ajusta con dimetiletanolamina a de 8,00 a 8,30 y con agua completamente desalinizada a una viscosidad de 100 mPas (medida a 1000 s⁻¹).

Ejemplo de aplicación 2:

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

Examen visual:

Los barnices de base acuosos preparados según los ejemplos de aplicación que se han descrito anteriormente se aplican mediante aplicación por pulverización respectivamente sobre una chapa de acero con un tamaño de 70 x 70 cm en una cabina de pulverización climatizada, de tal manera que se obtiene un espesor de capa seca de 15 – 18 µm. Después de 5 minutos de tiempo de aireación, las chapas se proveen en cada caso de un barniz claro en serie de automóvil disponible en el mercado con un espesor de capa seca de 40 – 45 µm y las capas a continuación se calcinan a 140 °C durante 30 minutos. Gracias al empleo de las dispersiones de microgel de acuerdo con la invención se obtienen barnizados que se caracterizan por una orientación del aluminio muy buena, ninguna formación de nubes así como por una excelente estabilidad de barniz de cobertura.

REIVINDICACIONES

1. Microgel sin emulsionante dispersado en fase acuosa que se puede obtener 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 **caracterizado por que** la mezcla de reacción procedente de la etapa b) no se somete a ninguna polimerización en emulsión posterior.
2. Microgel sin emulsionante de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el poliacrilato (A) resultante de la etapa a) antes de la etapa b) se somete a una polimerización en emulsión con al menos un compuesto monomérico (D) que contiene al menos un doble enlace que se puede polimerizar por radicales.
- 15 3. Microgel sin emulsionante de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el poliacrilato (A) se puede obtener mediante polimerización
- 20 • de un monómero (i) con al menos un doble enlace que se puede polimerizar y al menos un grupo hidroxilo;
- de un monómero (ii) con al menos un doble enlace que se puede polimerizar y al menos un grupo carboxilo; y
- de un monómero (iii) sin grupo hidroxilo y sin grupo carboxilo con al menos un doble enlace que se puede polimerizar.
4. Microgel sin emulsionante dispersado en fase acuosa que se puede obtener mediante
- 25 a) preparación de un poliacrilato (E) mediante copolimerización
- 30 • de un monómero (i) con al menos un doble enlace que se puede polimerizar y al menos un grupo hidroxilo;
- de un monómero (ii) con al menos un doble enlace que se puede polimerizar y al menos un grupo carboxilo;
- y
- de un monómero (iv) con al menos un doble enlace que se puede polimerizar y al menos un grupo ácido fosfónico;
- 35 b) reticulación en fase acuosa de la mezcla de reacción procedente de la etapa a) con una resina aminoplástica (C);
- caracterizado por que** la mezcla de reacción procedente de la etapa b) no se somete a ninguna polimerización en emulsión posterior.
5. Microgel de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que** el poliacrilato (E) resultante de la etapa a) antes de la etapa b) se somete a una polimerización en emulsión con al menos un compuesto monomérico (D) que contiene al menos un doble enlace que se puede polimerizar por radicales.
- 40 6. Microgel de acuerdo con las reivindicaciones 4 o 5, **caracterizado por que** la copolimerización se realiza en presencia de un monómero (iii) adicional sin grupo hidroxilo y sin grupo carboxilo que presenta al menos un doble enlace que se puede polimerizar.
- 45 7. Microgel de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 6, **caracterizado por que** el monómero (i) está seleccionado del grupo de hidroxietil(met)acrilato, hidroxipropil(met)acrilato, hidroxibutil(met)acrilato y ϵ -caprolactona esterificada a base de hidroximetilacrilato.
- 50 8. Microgel de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 7, **caracterizado por que** el monómero (ii) está seleccionado del grupo de ácido acrílico y ácido metacrílico.
9. Microgel de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 8, **caracterizado por que** el monómero (iii) está seleccionado del grupo de los ésteres de ácido acril(met)acrílico sin grupos hidroxilo y estireno.
- 55 10. Microgel de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 9, **caracterizado por que** el monómero (iv) es ácido vinilfosfónico.
- 60 11. Microgel de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la resina aminoplástica es una resina de melamina.
12. Microgel de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 3 o 5 a 11, **caracterizado por que** al menos un compuesto monomérico (D) no contiene grupos hidroxilo.
- 65 13. Microgel de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** adicionalmente al menos un compuesto

monomérico (D) presenta al menos un grupo hidroxilo.

14. Microgel de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** presenta un índice de acidez entre 10 y 45 mg KOH/g.

5 15. Uso de una dispersión de microgel sin emulsionante de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores para la preparación de un barnizado de varias capas, en particular en la industria automovilística.

16. Uso de acuerdo con la reivindicación 15 para la preparación de un barniz de base.

10 17. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 15 o 16, **caracterizado por que** la parte de microgel, en relación con los sólidos de la capa que se puede obtener a partir de la misma, se encuentra entre el 20 y el 85 %, preferentemente entre el 20 y el 65 %.