

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 437**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 18/48</b>	(2006.01)	<b>C08G 18/42</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/66</b>	(2006.01)	<b>C08F 283/00</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/75</b>	(2006.01)	<b>C09D 175/06</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/76</b>	(2006.01)	<b>C09D 175/08</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/81</b>	(2006.01)		
<b>C08F 290/06</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/08</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/10</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/32</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/34</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.06.2014 PCT/EP2014/061551**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2015 WO15007427**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.06.2014 E 14727833 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 3022242**

54 Título: **Dispersión acuosa de un polimerizado mixto**

30 Prioridad:

**17.07.2013 EP 13176912**

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

**21.07.2020**

73 Titular/es:

**BASF COATINGS GMBH (100.0%)  
Glasuritstrasse 1  
48165 Münster, DE**

72 Inventor/es:

**REUTER, HARDY;  
STEINMETZ, BERNHARD;  
BLOHM, MATTHIAS;  
TEICHMANN, CARSTEN y  
GÖB, BIANCA**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 774 437 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 acuosa de un polimerizado mixto

La presente invención se refiere a dispersiones acuosas de polimerizados mixtos, así como su preparación y uso, en particular en el campo del lacado automóviles.

5 A partir del estado de la técnica se conocen polimerizados mixtos, que tienen una construcción del núcleo-concha.

El documento EP 1 218 434 B1 divulga un polimerizado mixto injerto a base de poliuretano, así como su uso para la fabricación de sustancias para recubrimiento, adhesivos y masas para sellado.

10 Los documentos EP 1 185 568 B1 y EP 1 173 491 B1 describen polimerizados mixtos con una construcción de núcleo-concha, cuyo exterior está completamente entrecruzado, en los que el núcleo consiste en poliacrilato y la concha puede consistir en poliuretano.

El documento EP 1 330 480 B1 describe polimerizados mixtos, en los que el núcleo consiste en poliuretanos que tienen grupos sulfuro y la concha consiste en poliacrilato.

15 Los polimerizados mixtos conocidos a partir del estado de la técnica están presentes como dispersión acuosa y pueden ser usados para la fabricación de sustancias de recubrimiento acuosas, en particular para lacas en base acuosa.

Estas lacas en base acuosa pueden ser usadas en los denominados procedimientos de *Basecoat/Clearcoat*, un procedimiento húmedo en húmedo para la capa que da color y/o que da efecto, de un lacado de varias capas.

20 Los procedimientos conocidos merecen mejora en particular respecto a la ocurrencia de pinchazos de aguja, visibles como huecos muy pequeños en capas de laca clara y de laca base. Tampoco son suficientes el poder de recubrimiento de estrías en franjas y la adherencia a lacado múltiple en recubrimientos conocidos a partir del estado de la técnica.

Con ello, el alcance que es base de la presente invención consiste en la preparación de una dispersión acuosa de un polimerizado mixto del tipo descrito anteriormente, que pueda ser usado para el aglutinante de la capa que da color y/o que da efecto, de un lacado de varias capas, que sea mejor comparado con el del estado de la técnica.

25 En particular este no debería exhibir o debería exhibir sólo muy pocos pinchazos de aguja y/o exhibir un elevado límite de pinchazos de aguja. Como límite de pinchazos de aguja se denomina el espesor de capa seca de la capa de laca base, desde el cual ocurren pinchazos de aguja. De modo similar, debería mejorarse el poder de recubrimiento de estrías en franjas y la adherencia en lacado múltiple, por ejemplo como lacado de reparación.

30 De modo sorprendente se ha mostrado que el alcance complejo que es la base de esta invención es logrado mediante

la preparación de una dispersión acuosa que contiene por lo menos un polimerizado mixto, en la que el polimerizado mixto puede ser fabricado mediante

(i) carga previa de una dispersión acuosa de por lo menos un poliuretano, y a continuación

(ii) polimerización de una mezcla de monómeros con insaturación olefínica, en presencia del poliuretano de (i),

35 en la que

(a) se usa un iniciador soluble en agua,

(b) la dosificación de los monómeros con insaturación ocurre de modo que en la solución de reacción, y durante la totalidad de la duración de la reacción, no se supera una concentración de 6,0 % en peso, referida a la cantidad total de monómeros con insaturación olefínica, y

40 (c) la mezcla de los monómeros con insaturación olefínica contiene por lo menos un monómero con varias insaturaciones olefínicas.

45 La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de las dispersiones de acuerdo con la invención, el uso de las mencionadas dispersiones acuosas en lacas, en particular lacas base, lacas base acuosas, que contienen las dispersiones mencionadas anteriormente, así como un procedimiento para la fabricación de lacados en varias capas.

Los pinchazos de aguja son los huecos más pequeños en la capa de laca clara y de laca base, que son visibles en el recubrimiento terminado. Pertenecen a los defectos de superficie más ampliamente difundidos en lacas de atomización. Los defectos denominados como pinchazos de aguja en la siguiente descripción y ejemplos de patente se caracterizan por huecos en forma de embudo que avanzan en el tubo cilíndrico en la magnitud de una huella de un pinchazo de aguja, que exhiben un promedio de diámetro de la abertura del embudo de aproximadamente 300 a 700  $\mu\text{m}$  y un promedio de diámetro del tubo de aproximadamente 15 a 60  $\mu\text{m}$ , y pasan a través de las capas de laca clara y de capa base hasta la capa subyacente. Pueden ser el resultado de gases que escapan, como inclusiones de aire o líquidos que se evaporan.

En lo sucesivo, el concepto "(met)acrilato" debería definir tanto acrilato como también metacrilato.

En el sentido de la presente invención, un polimerizado mixto define partículas de polímero, que están constituidas por diferentes polímeros. Al respecto, se incluyen expresamente tanto polímeros que están unidos uno a otro de manera covalente, como también aquellos en los que los diferentes polímeros están unidos unos a otros mediante adhesión. En esta definición se incluyen también combinaciones de los dos tipos de unión.

Las dispersiones de acuerdo con la invención, así como el procedimiento para la fabricación exactamente de estas dispersiones, se caracterizan por sus etapas de fabricación.

En una primera etapa de fabricación se coloca previamente una dispersión acuosa de una resina de poliuretano.

Las resinas de poliuretano saturado o insaturado adecuadas son descritas por ejemplo en

- el documento alemán DE 199 48 004 A1, página 4, fila 19 a página 11 fila 29 (prepolímero B1 de poliuretano)

- el documento europeo EP 0 228 003 A1, página 3, fila 24 a página 5, fila 40,

- el documento europeo EP 0 634 431 A1, página 3, fila 38 a página 8, fila 9, o

- el documento internacional WO 92/15405, página 2, fila 35 a página 10, fila 32.

Para la preparación de la resina de poliuretano se usan preferiblemente los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, alifáticos-cicloalifáticos, aromáticos, alifáticos-aromáticos y/o cicloalifáticos-aromáticos conocidos por los expertos. De modo particular se prefieren resinas de poliuretano alifático y alifático-cicloalifático.

Como componente de alcohol para la preparación de las resinas de poliuretano se usan preferiblemente los polioles saturados e insaturados conocidos por los expertos, así como dado el caso también monoalcoholes, en cantidades secundarias. En particular se usan dioles y dado el caso trioles en cantidades secundarias, para la introducción de ramificaciones. Son ejemplos de polioles adecuados los poliesterpolioles y/o polieterpolioles saturados o con insaturación olefínica. Como polioles se usan en particular poliesterpolioles, en particular aquellos con un promedio aritmético de peso molecular de 400 a 5000 g/mol (medido con osmometría de presión de vapor).

Preferiblemente el poliuretano colocado previamente en la dispersión acuosa es un poliuretano estabilizado de modo hidrofílico. Para la estabilización hidrofílica o sea la elevación de la facilidad de dispersión en un medio acuoso, la resina de poliuretano puede contener determinados grupos iónicos y/o grupos que pueden ser transformados en grupos iónicos (grupos iónicos potenciales). En el marco de la presente invención, tales resinas de poliuretano son denominadas como resinas de poliuretano estabilizado de modo hidrofílico por vía iónica. Así mismo, pueden estar presentes grupos no iónicos que modifican de modo hidrofílico. Sin embargo, se prefieren los poliuretanos estabilizados de modo hidrofílico por vía iónica. De modo más exacto, los grupos que modifican son

- grupos funcionales que mediante agentes neutralizantes y/o agentes de cuaternización pueden ser transformados en cationes, y/o grupos catiónico (modificación catiónica) o

- grupos funcionales que pueden ser transformados en aniones mediante agentes neutralizantes, y/o grupos aniónicos (modificación aniónica) o

- grupos hidrofílicos no iónicos (modificación no iónica) o

- combinaciones de los grupos mencionados anteriormente.

Como el experto sabe, los grupos funcionales para la modificación catiónica son por ejemplo grupos amino primarios, secundarios y/o terciarios, grupos sulfuro secundarios y/o grupos fosfino terciarios, en particular grupos amino terciarios y grupos sulfuro secundarios (grupos funcionales, que mediante agentes neutralizantes y/o agentes de cuaternización pueden ser transformados en grupos catiónicos). Además, se mencionan los grupos catiónicos preparados a partir de los grupos funcionales mencionados anteriormente, usando los agentes neutralizantes y/o agentes de cuaternización conocidos por los expertos, como grupos amonio primarios, secundarios, terciarios y/o

cuaternarios, grupos sulfonio terciarios y/o grupos fosfonio cuaternarios, en particular grupos amonio cuaternarios y grupos sulfonio terciarios.

5 Los grupos funcionales para la modificación aniónica son, como bien se sabe, por ejemplo grupos ácido carboxílico, grupos ácido sulfónico y/o grupos ácido fosfónico, en particular grupos ácido carboxílico (grupos funcionales que mediante agentes neutralizantes pueden ser transformados en grupos aniónicos) así como grupos aniónicos preparados a partir de los grupos funcionales mencionados anteriormente, mediante uso de agentes neutralizantes conocidos por los expertos, como grupos carboxilato, sulfonato y/o fosfonato.

Los grupos funcionales para la modificación hidrofílica no iónica son preferiblemente grupos poli(oxialquileno), en particular grupos poli(oxietileno).

10 Las modificaciones hidrofílicas iónicas pueden ser introducidas en la resina de poliuretano mediante monómeros que contienen grupos iónicos o potencialmente iónicos. Las modificaciones no iónicas son introducidas por ejemplo mediante la incorporación de polímeros de óxido de poli(etileno) como grupos laterales o terminales de la molécula de poliuretano. Las modificaciones hidrofílicas son introducidas por ejemplo mediante compuestos que contienen por lo menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato, preferiblemente por lo menos un grupo hidroxilo. Para la introducción de la modificación iónica pueden usarse monómeros que, aparte de los grupos que causan modificación, contienen por lo menos un grupo hidroxilo. Para la introducción de las modificaciones no iónicas se usan preferiblemente los polieterdioles y/o alcoxipoli(oxialquilen)alcoholes conocidos por los expertos.

20 Preferiblemente se añade por lo menos un solvente a la dispersión de poliuretano colocada previamente, en la cual el solvente es miscible en toda relación con agua y en toda relación con la mezcla de monómeros con insaturación. Son solventes adecuados de modo particular N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona y eteralcoholes, como en particular metoxipropanol.

Como siguiente etapa de preparación se ejecuta una polimerización de una mezcla de monómeros con insaturación olefínica, en presencia de poliuretano de acuerdo con los procedimientos de las denominadas polimerizaciones en emulsión por radicales, en presencia de por lo menos un iniciador de polimerización.

25 El iniciador de polimerización usado tiene que ser un iniciador soluble en agua. Son ejemplos de iniciadores adecuados los peroxodisulfatos de sodio, potasio o amonio, así como peróxido de hidrógeno, tert.-butilhidroperóxido, diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidoisopropano), diclorhidrato de 2,2'-azo- bis-(N,N'-dimetilenisobutiramidina) o ácido 2,2'-azo- bis-(4-cianopentanoico). Los iniciadores son usados solos o en mezcla, por ejemplo mezclas de peróxido de hidrógeno y persulfato de sodio.

30 Como iniciadores de polimerización pueden usarse también los denominados sistemas de iniciador redox. Tales sistemas de iniciador redox contienen por lo menos un compuesto que tiene peróxido en combinación con un coiniciador redox, por ejemplo compuestos de azufre que tienen efecto reductor, por ejemplo bisulfitos, sulfitos, tiosulfatos, ditionitos o tetratiónatos de metales alcalinos y compuestos de amonio, dihidrato de hidroximetanosulfonato de sodio y/o tiourea. Así, pueden usarse combinaciones de peroxodisulfatos con hidrogenosulfitos de metales alcalinos o de amonio, por ejemplo peroxodisulfato de amonio y disulfito de amonio. La relación en peso de compuestos que tienen peróxido a los coiniciadores redox es preferiblemente 50:1 a 0,05:1. En combinación con los iniciadores o los sistemas de iniciador redox pueden usarse adicionalmente catalizadores de metales de transición, como por ejemplo sales de hierro, de níquel, de cobalto, de manganeso, de cobre, de vanadio o de cromo, como sulfato de hierro II, cloruro de cobalto II, sulfato de níquel II, cloruro de cobre I, acetato de manganeso II, acetato de vanadio III, cloruro de manganeso II. Referidas a los monómeros, estas sales de metales de transición son utilizadas usualmente en cantidades de 0,1 a 1000 ppm. De este modo pueden usarse combinaciones de peróxido de hidrógeno con sales de hierro II, como por ejemplo 0,5 a 30% de peróxido de hidrógeno y 0,1 a 500 ppm de sal de Mohr.

45 Los iniciadores son usados preferiblemente en una cantidad de 0,05 a 20 % en peso, preferiblemente 0,05 a 10, de modo particular preferiblemente de 0,1 a 5 % en peso referida a la totalidad del peso de los monómeros con insaturación olefínica.

50 El uso del iniciador soluble en agua provoca que monómeros con insaturación olefínica, que son añadidos a la dispersión acuosa colocada previamente, puedan reaccionar de inmediato hasta dar oligómeros. Estos oligómeros tienen una tendencia menor a penetrar en las partículas de poliuretano de la dispersión colocada previamente, comparada con los monómeros más pequeños.

La polimerización es ejecutada convenientemente a una temperatura de 0 a 160°C, preferiblemente 60 a 95°C.

Al respecto, preferiblemente se trabaja bajo exclusión de oxígeno, preferiblemente en una corriente de nitrógeno. Por regla general, la polimerización es ejecutada a presión normal, sin embargo también es posible la aplicación de

presiones bajas o presiones elevadas, en particular cuando se aplican temperaturas de polimerización que están por encima del punto de ebullición de los monómeros y/o del solvente.

5 La preparación de los polimerizados de acuerdo con la invención ocurre mediante polimerización en emulsión acuosa por radicales, en la cual al medio de reacción pueden añadirse tensioactivos o coloides protectores. Por ejemplo en Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1 Makromolekulare Stoffe, editorial Georg Thieme, Stuttgart 1961, pp 411 y siguientes, se encuentra una compilación de emulsificantes y coloides protectores adecuados.

10 Para la preparación de la dispersión acuosa de acuerdo con la invención, es importante el control de las condiciones de la reacción de polimerización de la mezcla de monómeros con insaturación olefínica, en presencia del poliuretano. Esto es ejecutado de modo que se trata de una denominada "polimerización que muere de hambre" (también conocida como polimerización "*starve feed*", "*starve fed*" o "*starved feed*").

15 En el sentido de la presente invención, se ve como polimerización que muere de hambre, una polimerización en emulsión en la cual se minimiza el contenido de monómeros residuales en la solución de reacción durante la duración de reacción, es decir la dosificación de los monómeros con insaturación olefínica ocurre de modo que en la solución de reacción, durante la totalidad de duración de la reacción, no se supera una concentración de 6,0 % en peso, preferiblemente 5,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 4,0 % en peso, referida en cada caso a la cantidad total de los monómeros con insaturación olefínica.

La concentración de los monómeros en la solución de reacción puede ser determinada al respecto mediante cromatografía de gases.

20 La concentración de los monómeros en la solución de reacción, denominada en lo sucesivo como monómeros libres, puede ser modulada de diferente modo y forma.

25 Una posibilidad para mantener baja la concentración de los monómeros libres es elegir una muy baja velocidad de dosificación de la mezcla de los monómeros con insaturación olefínica. Cuando la velocidad de dosificación es tan baja de modo que todos los monómeros pueden reaccionar tan rápidamente como es posible una vez están en la solución de reacción, puede asegurarse que se minimiza la concentración de los monómeros libres.

30 Aparte de la velocidad de dosificación, es importante que siempre estén presentes en la solución de reacción suficientes radicales, de modo que en cada caso los monómeros dosificados puedan ser llevados a la reacción tan rápidamente como sea posible. Para ello se eligen las condiciones de reacción preferiblemente de modo que con la adición de iniciador ya antes el comienzo de dosificación, se inician los monómeros con insaturación olefínica. Preferiblemente se inicia con la dosificación por lo menos 5 minutos antes, de modo particular preferiblemente por lo menos 10 minutos antes. Preferiblemente se añade por lo menos 10 % en peso de iniciador, de modo particular preferiblemente por lo menos 20 % en peso, de modo muy particular preferiblemente por lo menos 30 % en peso del iniciador, referido en cada caso a la totalidad de la cantidad de iniciador, antes del inicio de la dosificación de los monómeros con insaturación olefínica.

35 La cantidad de iniciador es un factor importante para la presencia suficiente de radicales en la solución de reacción. La cantidad de iniciador es elegida de modo que en todo momento están a disposición suficientes radicales, de manera que los monómeros dosificados pueden reaccionar. Si se eleva la cantidad de iniciador, pueden llevarse a reacción también mayores cantidades de monómero al mismo tiempo. Otro factor que determina la velocidad de reacción es la construcción de los monómeros.

40 Los controles de la concentración de los monómeros libres pueden por consiguiente ser modulados mediante la cooperación de la cantidad de iniciador, velocidad de adición del iniciador, velocidad de la adición de monómeros y mediante la elección de los monómeros. Tanto el retardo de la dosificación, como también la elevación de la cantidad de iniciador, así como el inicio prematuro de la adición del iniciador, sirven para el objetivo de mantener la concentración de los monómeros libres, por debajo de los límites mencionados.

45 En cada momento de la reacción puede determinarse por cromatografía de gases, la concentración de los monómeros libres. Los parámetros típicos para la determinación son los siguientes: columna capilar de sílice de 50m con fase de polietilenglicol o columna capilar de sílice de 50m con fase de polidimetilsiloxano, gas de soporte helio, inyector de división 150°C, temperatura del horno 40 a 220°C, detector de ionización de llama, temperatura del detector 275°C, estándar interno isobutilacrilato.

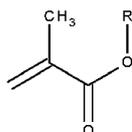
50 Si en este análisis debiera determinarse una concentración de monómeros libres, que está cerca al valor límite para la polimerización que muere de hambre, por ejemplo debido a monómeros con insaturación olefínica muy poco reactivos, los parámetros mencionados pueden ser usados para controlar la reacción. En ese caso, por ejemplo puede disminuirse la velocidad de dosificación de los monómeros o elevarse la cantidad de iniciador.

Los monómeros adecuados con insaturación olefínica pueden tener una o varias insaturaciones olefínicas.

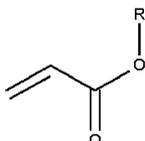
Ejemplos de monómeros con una insaturación olefínica adecuados comprenden monómeros con una insaturación olefínica a base de (met)acrilato, monómeros vinílicos con una insaturación olefínica, ácidos carboxílicos con insaturación alpha-beta y compuestos de alilo.

- 5 Los monómeros con una insaturación olefínica a base de (met)acrilato, pueden ser por ejemplo ácido (met)acrílico y ésteres, nitrilos o amidas del ácido (met)acrílico.

Se prefieren ésteres del ácido (met)acrílico, con un radical R, que no tiene insaturación olefínica.



10 o



El radical R puede ser alifático o aromático. Preferiblemente el radical R es alifático.

- 15 El radical R puede ser por ejemplo un radical alquilo, o contener heteroátomos. son ejemplos de radicales R que contienen heteroátomo, los éteres. Preferiblemente el radical R es un radical alquilo.

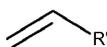
Para el caso en que R sea un radical alquilo, puede tratarse de un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico. En todos los tres casos, puede tratarse de radicales alquilo no sustituidos o sustituidos con grupos funcionales. Preferiblemente el radical alquilo tiene de 1 a 20, de modo particular preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono.

- 20 De modo particular preferiblemente los ésteres adecuados con una insaturación del ácido (met)acrílico con un radical alquilo no sustituido, son metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, propil(met)acrilato, isopropil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, isobutil(met)-acrilato, tert-butil(met)acrilato, amil(met)acrilato, hexil(met)acrilato, etilhexil(met)acrilato, 3,3,5-trimetilhexil(met)acrilato, estearil(met)acrilato, lauril(met)acrilato, cicloalquil(met)acrilatos, como ciclopentil(met)acrilato, isobornil(met)acrilato así como ciclohexil(met)acrilato, en los que se prefieren de modo muy particular n- y tert-butil(met)acrilato y metilmetacrilato.
- 25

Los ésteres del ácido (met)acrílico con una insaturación adecuados, con un radical alquilo sustituido pueden estar sustituidos preferiblemente con uno o varios grupos hidroxilo.

- 30 De modo particular preferiblemente los ésteres del ácido (met)acrílico con una insaturación adecuados, con un radical alquilo sustituido con uno o varios grupos hidroxilo son 2-hidroxietil(met)acrilato, 2-hidroxipropil(met)acrilato, 3- hidroxipropil (met)acrilato, 3-hidroxibutil(met)acrilato así como 4-hidroxibutil(met)acrilato.

Los monómeros vinílicos con una insaturación puede ser monómeros con un radical R' en el grupo vinilo, el cual no tiene insaturación olefínica.



- 35 El radical R' puede ser alifático o aromático, en los que se prefieren radicales aromáticos.

El radical R' puede ser un radical hidrocarbilo, o puede contener heteroátomos. Ejemplos de radicales R', que contienen heteroátomos son éteres, ésteres, amidas, nitrilos y heterociclos.

Preferiblemente el radical R' es un radical hidrocarbilo.

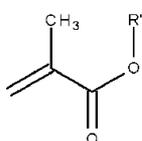
Para el caso en que R' sea un radical hidrocarbilo, este puede estar sustituido con heteroátomos o estar no sustituido, en el que se prefieren radicales no sustituidos.

Preferiblemente el radical R' es un radical hidrocarbilo aromático.

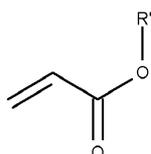
5 Los monómeros vinílicos con insaturación olefínica preferidos de modo particular son hidrocarburos vinilaromáticos, en particular viniltolueno, alpha-metilestireno y en particular estireno.

Cuando están presentes heteroátomos, se prefieren monómeros con insaturación olefínica, como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, N-dimetilacrilamida, vinilacetato, vinilpropionato, cloruro de vinilo, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilformamida, N-vinilimidazol y N-vinil-2-metilimidazolina.

10 Los ejemplos de monómeros con varias insaturaciones olefínicas adecuados comprenden ésteres del ácido (met)acrílico con un radical R" con insaturación olefínica y aliléteres de alcoholes mono- o polivalentes. El radical R" puede ser un radical alilo o un radical éster de ácido ácido (met)acrílico.



o



15

20 Los monómeros con varias insaturaciones olefínicas preferidos comprenden etilenglicoldi(met)acrilato, 1,2-propilenglicoldi(met)acrilato, 2,2-propilenglicoldi(met)acrilato, butandiol-1,4-di(met)acrilato, neopentilglicoldi(met)acrilato, 3-metilpentandioldi(met)acrilato, dietilenglicoldi(met)acrilato, trietilenglicoldi(met)acrilato, tetraetilenglicoldi(met)acrilato, dipropilenglicol-di(met)acrilato, tripropilenglicoldi(met)acrilato, hexandioldi(met)acrilato y alil(met)acrilato.

25 Además, los compuestos preferidos con varias insaturaciones olefínicas comprenden ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico de alcoholes con mas que dos grupos OH, como por ejemplo trimetilolpropanotri(met)acrilato o glicerintrí(met)acrilato, pero también trimetilolpropanodi(met)acrilatomonoaliléter, trimetilolpropano(met)acrilatodialiléter, pentaeritritoltri(met)acrilatomonoaliléter, pentaeritritoldi(met)acrilatodialiléter, pentaeritritol(met)acrilatotrialiléter, trialilsacarosa, y pentaalilsacarosa.

De modo particular preferiblemente se usa alilmetacrilato.

30 La mezcla de los monómeros con insaturación olefínica contiene por lo menos un monómero con varias insaturaciones olefínicas. Preferiblemente la mezcla de los monómeros con insaturación olefínica contiene además uno o varios ésteres del ácido (met)acrílico con una insaturación, con un radical alquilo no sustituido.

Preferiblemente la mezcla de los monómeros con insaturación olefínica contiene 0,1 a 6,0 % molar, de modo particular preferiblemente 0,1 a 2,0 % molar, de modo muy particular preferiblemente 0,1 a 1,0 % molar de monómeros con varias insaturaciones olefínicas.

35 Preferiblemente la mezcla de los monómeros con insaturación olefínica contiene 0,1 a 6,0 % molar, de modo particular preferiblemente 0,1 a 2,0 % molar, de modo muy particular preferiblemente 0,1 a 2,0 % molar de alilmetacrilato. De modo particular preferiblemente, aparte de alilmetacrilato, en la mezcla no están presentes otros monómeros con varias insaturaciones olefínicas.

40 Preferiblemente la mezcla de monómeros con insaturación olefínica contiene < 10,0 % en peso, de modo particular preferiblemente < 5,0 % en peso de hidrocarburos vinilaromáticos, referidos a la cantidad total de monómeros con insaturación olefínica. De modo muy particular preferiblemente no están presentes hidrocarburos vinilaromáticos en la mezcla de los monómeros con insaturación olefínica.

En una forma preferida de realización, la mezcla de monómeros con insaturación olefínica contiene:

- 98,0 a 99,5 % en peso de uno o varios ésteres del ácido (met)acrílico con una insaturación con radicales alquilo no sustituidos, en los que los radicales alquilo tienen una longitud de 1 - 10 átomos de carbono, y
- 0,5 a 2,0 % en peso de uno o varios ésteres del ácido (met)acrílico con una insaturación,

5 referido en cada caso a la cantidad total de monómeros con insaturación olefínica.

Preferiblemente a la mezcla de monómeros con insaturación olefínica se añade por lo menos un solvente, en la que el solvente es miscible en toda relación con agua y en toda relación con la mezcla de monómeros con insaturación olefínica. De modo particular son solventes adecuados N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona y eteralcoholes, como en particular metoxipropanol.

10 Mediante el proceso de preparación descrito, los polimerizados mixtos en la dispersión acuosa de acuerdo con la invención, tienen una construcción de núcleo-concha, que puede ser alcanzada mediante el proceso de preparación indicado. Al respecto, la construcción núcleo-concha se caracteriza por un núcleo que contiene por lo menos un poliuretano, y una concha que contiene por lo menos un polímero que fue obtenido mediante polimerización de monómeros con insaturación olefínica.

15 La construcción de núcleo-concha descrita es alcanzada mediante las condiciones especiales de reacción de la polimerización que muere de hambre. Durante la totalidad de la duración de la reacción nunca están presentes grandes cantidades de monómeros con insaturación olefínica en presencia el poliuretano añadido previamente, que pudieran penetrar las partículas de poliuretano. Mediante los radicales siempre presentes en la fase acuosa durante la adición de monómero, suministrados por el iniciador soluble en agua, en la adición se forman de inmediato oligómeros, que ya no pueden penetrar al poliuretano. Estos forman polímeros entonces sobre la superficie del poliuretano.

20 En una forma preferida de realización, la relación en peso de núcleo a concha es de 80:20 a 20:80, de modo particular preferiblemente 60:40 a 40:60.

25 La microestructura de los polimerizados mixtos puede ser investigada mediante microscopía de transmisión de electrones: para ello tienen que incorporarse estructuras en el polímero, las cuales pueden hacer accesible un contraste, preferiblemente por compuestos de metales pesados. Esto ocurre preferiblemente durante la copolimerización por radicales mediante la incorporación de secuencias de polidieno en el polimerizado mixto, en los cuales forman copolímero preferiblemente isopreno o butadieno con compuestos con insaturación olefínica y compuestos de alilo.

30 Para la investigación, a partir de la dispersión acuosa tiene que formarse una película de polímero, que puede ser investigada por microscopía electrónica, después de contraste en una atmósfera enriquecida en tetróxido de osmio o de rutenio.

35 Preferiblemente los polimerizados mixtos tienen un tamaño de partícula (promedio aritmético) de 60 a 130, de modo particular preferiblemente de 70 a 115 nm, medido por espectroscopía de correlación de fotones con un Malvern Nano S90 (compañía Malvern Instruments) a  $25 \pm 1$  °C. El aparato, equipado con un láser He-Ne de 4mW a una longitud de onda de 633nm, cubre un intervalo de tamaño de 1 a 3000 nm.

Los polimerizados mixtos pueden estar entrecruzados. La fracción de gel de la dispersión acuosa de acuerdo con la invención es preferiblemente 40 a 97 % en peso, de modo particular preferiblemente 75 a 90 % en peso, referida en cada caso a los sólidos de la dispersión.

40 La fracción de gel puede ser determinada por gravimetría, en la cual se seca por congelación la dispersión, se determina la masa total del polímero seco por congelación y a continuación se realiza extracción al polímero por 24 horas a 25°C en un exceso de tetrahidrofurano (relación de tetrahidrofurano a polímero seco por congelación = 300:1). Se separa la fracción insoluble y se seca a 50°C por cuatro horas en el horno de circulación forzada. A continuación se pesa la fracción seca insoluble y se forma el cociente con la masa total del polímero seco por congelación. El valor obtenido corresponde a la fracción de gel.

45 El promedio ponderado de masa molar de los polimerizados mixtos es preferiblemente  $3 \cdot 10^7$  g/mol a  $8,5 \cdot 10^9$  g/mol, en el que el promedio ponderado de masa molar puede ser determinado con dispersión de luz láser de ángulo pequeño.

50 El número de ácido de los polimerizados mixtos es 0 a 220 mg KOH / g de resina sólida, preferiblemente 0 a 40 mg KOH / g de resina sólida, de modo particular preferiblemente 0 a 25 mg KOH / g de resina sólida. El número de OH es menor que 70, preferiblemente menor que 20 mg KOH / g de resina sólida.

El número de ácido puede ser determinado siguiendo a DIN EN iso 2114 en solución homogénea de THF /agua (9 partes en volumen de THF y 1 parte en volumen de agua destilada) con solución etanólica de hidróxido de potasio.

5 El número de OH puede ser determinado siguiendo a R.-P. Krüger, R. Gnauck y R. Algeier, Plaste und Kautschuk, 20, 274 (1982), mediante anhídrido acético en presencia de 4-dimetilaminopiridina como catalizador, en una solución de tetrahidrofurano (THF) / dimetilformamida (DMF) a temperatura ambiente, en el que el exceso remanente de anhídrido acético después de la acetilación es hidrolizado completamente, y el ácido acético es determinado mediante retrotitulación de forma potenciométrica con solución alcohólica de hidróxido de potasio.

Es ventajoso el uso de la dispersión de acuerdo con la invención para la fabricación de lacas, en particular para la fabricación de lacas base.

10 La presente invención se refiere además a una laca base acuosa, que contiene una dispersión de acuerdo con la invención.

La laca base acuosa contiene por regla general pigmentos que dan color y/o pigmentos que dan efecto óptico.

Tales pigmentos de color y pigmentos de efecto son descritos por los expertos por ejemplo en Römpp-Lexikon Lacke und Druckfarben, editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, página 176 y 451.

15 Los pigmentos de efecto son por ejemplo pigmentos de efecto metálico como por ejemplo pigmentos de aluminio, bronce dorados, bronce coloreados al fuego y/o pigmentos de óxido de hierro-aluminio, pigmentos de brillo perlino como por ejemplo plata pez, carbonato básico de plomo, cloruro de óxido de bismuto y/o pigmentos de óxido metálico-mica y/u otros pigmentos de efecto como por ejemplo dióxido de titanio micronizado, grafito en forma de hojuelas, óxido de hierro en forma de hojuelas, pigmentos de efecto de varias capas de películas de PVD y/o  
20 pigmentos de polímero de cristal líquido.

La fracción de los pigmentos está preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 40,0 % en peso, preferiblemente 2,0 a 20,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 5,0 a 15,0 % en peso, referida a la totalidad del peso de la laca base acuosa pigmentada.

25 En la laca base de acuerdo con la invención pueden estar presentes aglutinantes curables por vía física, térmica o térmica y con radiación actínica.

En el marco de la presente invención, el concepto de "curado físico" significa la formación de una película por retiro del solvente de soluciones de polímero o dispersiones de polímero. Para ello, usualmente no son necesarios agentes de entrecruzamiento.

30 En el marco de la presente invención, el concepto de "curado térmico" significa el entrecruzamiento iniciado por calor, de una capa de laca en el cual en la laca subyacente se aplica un agente de entrecruzamiento que está separado o un aglutinante que entrecruza consigo mismo. El agente de entrecruzamiento contiene grupos funcionales reactivos, que son complementarios a los grupos funcionales reactivos presentes en el aglutinante. Usualmente, en el ámbito de los expertos se denomina como entrecruzamiento externo. Si en las moléculas de aglutinante ya están presentes los grupos funcionales reactivos complementarios o grupos funcionales que  
35 reaccionan consigo mismos, es decir grupos que reaccionan con grupos del mismo tipo, está presente aglutinante que entrecruza consigo mismo. A partir del documento alemán DE 199 30 665 A1, página 7, fila 28 a página 9, fila 24 se conocen ejemplos de grupos funcionales reactivos complementarios y grupos funcionales que reaccionan consigo mismos adecuados.

40 En el marco de la presente invención se entiende por radiación actínica la radiación electromagnética como infrarrojo cercano (NIR), radiación UV, en particular radiación UV y radiación corpuscular como radiación de electrones. El curado por radiación UV es iniciado usualmente mediante fotoiniciadores por radicales o catiónicos.

Si el curado térmico y el curado con radiación actínica son aplicados conjuntamente, se habla también de "curado dual".

45 En la presente invención se prefieren lacas base, que son curables por vía térmica o térmica y con radiación actínica, por consiguiente con "curado dual".

En particular se prefieren aquellas lacas base que como aglutinante contienen una resina de poliuretano y como agentes de entrecruzamiento contienen una resina de aminoplasto o un poliisocianato bloqueado o no bloqueado, preferiblemente una resina de aminoplasto. Entre las resinas de aminoplasto se prefieren en particular resinas de melamina.

50 Preferiblemente está presente además un espesante. Como espesantes son adecuados espesantes inorgánicos del

grupo de los silicatos de placas. De modo particular son adecuados silicatos de litio -aluminio -magnesio.

Sin embargo, aparte de los espesantes inorgánicos, pueden usarse también uno o varios espesantes orgánicos. Estos son elegidos preferiblemente de entre el grupo consistente en espesantes de copolimerizado de ácido (met)acrílico-(met)acrilato, como por ejemplo el producto comercial Viscalex HV30 (Ciba, BASF) y espesantes de poliuretano, como por ejemplo el producto comercial DSX® 1550 de la compañía Cognis. Como espesantes de copolimerizado de ácido (met)acrílico-(met)acrilato se denomina aquellos que, aparte de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, también contienen copolimerizados uno o varios ésteres de ácido acrílico (es decir acrilatos) y/o uno o varios ésteres de ácido metacrílico (es decir metacrilatos). Los espesantes de copolimerizado de ácido (met)acrílico-(met)acrilato tienen en común que éstos en medio alcalino, es decir a valores de pH > 7, en particular > 7,5, por formación de sal de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, es decir mediante la formación de grupos carboxilato, muestran una fuerte elevación de la viscosidad. Si se usan ésteres de ácido (met)acrílico, que están formados de ácido (met)acrílico y un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, entonces se obtienen espesantes de copolimerizado de ácido (met)acrílico-(met)acrilato con efecto esencialmente no asociativo, como por ejemplo el Viscalex HV30 mencionado anteriormente. Los espesantes de copolimerizado de ácido (met)acrílico-(met)acrilato con efecto esencialmente no asociativo son denominados en la literatura también como espesantes ASE ("*Alkali Soluble/Swellable Emulsion*", dispersión o emulsión soluble/hinchable en álcali). Sin embargo, como espesantes de copolimerizado de ácido (met)acrílico-(met)acrilato son utilizables también los denominados espesantes HASE ("*Hydrophobically Modified Anionic Soluble Emulsions*", emulsión o dispersión soluble aniónica modificada de modo hidrófobo). Estos son obtenidos cuando como alcohol, en lugar o adicionalmente a los alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, se usan aquellos con un número mayor de átomos de carbono, por ejemplo 7 a 30, o 8 a 20 átomos de carbono. Los espesantes HASE actúan de modo espesante de manera esencialmente asociativa. Debido a sus propiedades espesantes, los espesantes de copolimerizado de ácido (met)acrílico-(met)acrilato utilizables no son adecuados como resinas aglutinantes, con ello no caen bajo los aglutinantes curables por vía física, térmica o térmica y actínica denominados como aglutinantes y con ello son explícitamente diferentes de los aglutinantes a base de poli(met)acrilato, que pueden ser usados en las composiciones de laca base de acuerdo con la invención. Como espesantes de poliuretano se entienden los espesantes con efecto asociativo, denominados como HEUR ("*Hydrophobically Modified Ethylene Oxide Urethane Rheology Modifiers*", aditivos de reología de óxido de etileno-uretano modificados de modo hidrófobo). Químicamente se trata de copolímeros de bloque no iónicos ramificados o ramificados, de cadenas de óxido de polietileno (algunas veces también cadenas de óxido de polipropileno), que están unidos mutuamente mediante enlaces de uretano y que portan grupos alquilo o alquileo de cadena larga terminales con 8 a 30 átomos de carbono. Los grupos alquilo típicos son por ejemplo grupos dodecilo o estearilo, un grupo alqueno típico es por ejemplo un grupo oleilo, un grupo arilo típico es el grupo fenilo y un grupo arilo alquilado típico es por ejemplo un grupo nonilfenilo. Debido a sus propiedades espesantes y estructura, los espesantes de poliuretano no son adecuados como resinas aglutinantes curables por vía física, térmica o térmica y física. Con ello, son explícitamente diferentes de los poliuretanos, que pueden ser usados como aglutinantes en las composiciones de laca base de acuerdo con la invención.

Además, la laca base acuosa puede contener aun por lo menos un aditivo. Son ejemplos de tales aditivos las sales que pueden descomponerse por vía térmica sin dejar residuo o sin dejar esencialmente residuo, resinas como aglutinantes curables por vía física, térmica y/o con radiación actínica diferentes de resinas de poliuretano, otros agentes de entrecruzamiento, solventes orgánicos, diluyentes de reactivos, pigmentos transparentes, materiales de relleno, colorantes solubles dispersomoleculares, nanopartículas, agentes protectores contra la luz, antioxidantes, agentes para desairear, emulsificantes, aditivos de deslizamiento, inhibidores de polimerización, iniciadores para polimerizaciones por radicales, promotores de adherencia, agentes de fluidez, agentes auxiliares de formación de película, agentes de control Sag (SCAs), agentes ignífugos, inhibidores de la corrosión, ceras, agentes de secado, biocidas y agentes de opacidad.

Los aditivos adecuados del tipo mencionado anteriormente son conocidos por ejemplo de

- el documento alemán DE 199 48 004 A1, página 14, fila 4, a página 17, fila 5,

- la patente alemana DE 100 43 405 C1, columna 5, párrafos [0031] a [0033],

son usados en las cantidades usuales y conocidas.

El contenido de sólidos de las lacas base usadas de acuerdo con la invención puede variar, dependiendo de los requerimientos del caso individual. En primera línea, el contenido de sólidos está determinado por la viscosidad necesaria para la aplicación, en particular aplicación por atomización, de modo que puede ser ajustada por el experto debido a su conocimiento general, dado el caso con asistencia de pocos ensayos de orientación.

Preferiblemente el contenido de sólidos de las lacas base está en 5 a 70 % en peso, de modo particular preferiblemente está en 10 a 65 % en peso y en particular preferiblemente está en 15 a 60 % en peso.

Se entiende por contenido de sólidos la fracción en peso, que bajo las condiciones establecidas permanece como

residuo por la evaporación. El contenido de sólidos es determinado de acuerdo con DIN EN ISO 3251 a 130°C, 60 min, peso de 1,0 g.

La fabricación de las lacas base usadas de acuerdo con la invención puede ocurrir usando los procedimientos de mezcla y agregados de mezcla conocidos y comunes para la fabricación de lacas base.

- 5 Las lacas base de acuerdo con la invención están para el uso tanto como sistemas de un componente (1K), de dos componentes (2K) o de varios componentes (3K, 4K). Se prefieren los sistemas (1K).

En sistemas de un componente (1K) están presentes aglutinante y agente de entrecruzamiento simultáneamente, es decir en un componente. Para ello, es premisa que los dos componentes formen entrecruzamiento mutuo ya con elevadas temperaturas y/o por irradiación con radiación actínica.

- 10 En sistemas de dos componentes (2K) están presentes por ejemplo aglutinante y agente de entrecruzamiento separados uno de otro, en por lo menos dos componentes que se combinan justo antes de la aplicación. Esta forma es elegida entonces cuando el aglutinante y agente de entrecruzamiento reaccionan mutuamente ya a temperatura ambiente. Las lacas de este tipo son aplicadas sobre todo para el recubrimiento de sustratos térmicamente sensibles, en particular en el lacado de reparación de automóviles.

- 15 La aplicación de las lacas base acuosas pigmentadas usadas de acuerdo con la invención sobre un sustrato puede ocurrir en los espesores de capa corrientes en el marco de la industria de los automóviles, en el intervalo de por ejemplo 5 a 100 micrómetros, preferiblemente 5 a 60 micrómetros (espesor de capa después del procedimiento de calcinación). Al respecto, se usan por ejemplo los métodos conocidos como atomización, aplicación con rasqueta, cepillado, vertido, inmersión, riego, empapamiento o aplicación con rodillos. Preferiblemente se usan métodos de aplicación por atomización, como por ejemplo atomización con aire a presión, atomización sin aire, alta rotación, carga por atomización electrostática (ESTA), dado el caso asociada con aplicación por atomización en caliente como por ejemplo atomización en caliente con aire caliente.

- 20 Después de la aplicación de la laca base acuosa pigmentada, esta puede ser secada de acuerdo con métodos conocidos. Por ejemplo a las lacas base (1K) puede realizarse evaporación a temperatura ambiente por 1 a 60 minutos y a continuación de ello ser secadas preferiblemente a temperaturas dado el caso ligeramente elevadas de 30 a 80°C. En el marco de la presente invención se entiende evaporación y secado, una evaporación de solventes orgánicos y/o agua, mediante lo cual la laca está más seca pero no curada. O aún no se forma una película de laca totalmente entrecruzada.

- 25 Entonces se aplica una laca clara común en el mercado, de acuerdo con métodos así mismo corrientes, en lo cual los espesores de capa están a su vez en los intervalos corrientes, por ejemplo 5 a 100 micrómetros. Tales lacas claras son conocidas por los expertos.

- 30 Después de la aplicación de la laca clara puede dejarse evaporar ésta a temperatura ambiente durante por ejemplo 1 a 60 minutos y dado el caso secarse. Entonces se cura la laca clara junto con la laca base pigmentada aplicada. Al respecto tienen lugar por ejemplo reacciones de entrecruzamiento, mediante lo cual se produce sobre un sustrato un lacado de varias capas de acuerdo con la invención que da color y/o que da efecto. El curado ocurre preferiblemente por vía térmica o por vía térmica y con radiación actínica a temperaturas de 20 a 200°C.

Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para la fabricación de un lacado de varias capas que da color y/o que da efecto, en el cual

- (a) sobre un sustrato se aplica una laca base acuosa pigmentada,
- 40 (b) a partir de la laca aplicada en la etapa (1) se forma una película de polímero,
- (c) sobre la capa de laca base así obtenida se aplica una laca clara y a continuación
- (d) se curan la capa de laca base junto con la capa de laca clara,

caracterizado porque en la etapa (a) se usa una laca base acuosa pigmentada, en la que la laca base contiene una dispersión de acuerdo con la invención.

- 45 Todas las realizaciones mencionadas anteriormente relacionadas con la dispersión de acuerdo con la invención y la laca base acuosa son válidas también para el uso de acuerdo con la invención o el procedimiento de acuerdo con la invención. Esto es válido en particular también para todos los rasgos preferidos, preferidos de modo particular y preferidos de modo muy particular.

De modo ventajoso puede usarse la laca base acuosa de acuerdo con la invención para el recubrimiento de carrocerías de automóvil y/o accesorios plásticos de carrocerías de automóvil.

5 Con ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención pueden lacarse sustratos metálicos y no metálicos, en particular sustratos plásticos, preferiblemente carrocerías para automóvil o partes de ellas.

A continuación se ilustra la invención mediante ejemplos.

### Ejemplos

10 En tanto no se indique de otro modo, en los siguientes ejemplos se determinó el número de hidroxilo siguiendo a R.-P. Krüger, R. Gnauck y R. Algeier, Plaste und Kautschuk, 20, 274 (1982), mediante anhídrido acético en presencia de 4-dimetilaminopiridina como catalizador en una solución de tetrahidrofurano (THF) / dimetilformamida (DMF) a temperatura ambiente, en la que se hidrolizó completamente el exceso remanente de anhídrido acético después de la acetilación y se realizó retrotitulación del ácido acético con solución alcohólica de hidróxido de potasio. En todos los casos fueron suficientes tiempos de acetilación de 60 min, para garantizar una transformación completa.

15 En tanto no se indique de otro modo, en los siguientes ejemplos se determinó el número de ácido siguiendo a DIN EN iso 2114 en solución homogénea de THF /agua (9 partes en volumen de THF y 1 parte en volumen de agua destilada) con solución etanólica de hidróxido de potasio.

En tanto no se indique de otro modo, en los siguientes ejemplos se determinaron contenidos de sólidos, en lo sucesivo denominados también como fracción de sólidos, de acuerdo con DIN EN iso 3251 a 130°; 60 min, peso de 1,0g.

20 El promedio aritmético de masa molar ( $M_n$ ) fue determinado en los siguientes ejemplos, en tanto no se indique de otro modo, mediante un osmómetro de presión de vapor tipo 10.00 (compañía Knauer) sobre series de concentración en tolueno a 50°C de acuerdo con E. Schröder, G. Müller, K.-F. Arndt, "Leitfaden der polymercharakterisierung", editorial Akademie, Berlín, pp. 47 - 54, 1982.

Dispersiones de poliuretano

### 25 Ejemplo D-P1

Preparación de una dispersión de un poliuretano insaturado un grupos alpha-metilestirilo

30 Se preparó una dispersión de un poliuretano que tenía alpha-metilestirilo siguiendo al documento DE 19948004 B4, página 27, ejemplo 1, "Herstellung eines erfindungsgemäßen Polyuretans (B)", en la cual sin embargo las fracción de sólidos de la dispersión resultante fue de sólo 29 en lugar de 35 % en peso. Siguiendo al producto de adición (B2) mencionado en el documento DE 19948004 B4, ejemplo 1 de preparación, se preparó un producto de adición con monoetanolamina y trimetilolpropano en lugar de usar dietanolamina:

35 Para ello, en un recipiente de reacción equipado con agitador, termómetro interior, enfriador de reflujo y calentamiento eléctrico, bajo nitrógeno, se colocaron previamente primero 200,0 partes en peso de metiletilcetona, 800,0 partes en peso de N-metilpirrolidona y 221,3 partes en peso de monoetanolamina (compañía BASF SE) a 20°C. A esta mezcla se añadieron gota a gota en un periodo de una hora y media 778,7 partes en peso de 1-(1-isocianato-1-metiletil)-3-(1-metiletenil)-benceno (TMI® (META) Unsaturated Aliphatic isocyanate, compañía Cytec) con un contenido de isocianato de 20,4 % en peso de isocianato, de modo que la temperatura de reacción no superó 40°C. Se agitó la mezcla de reacción resultante por el tiempo necesario para que ya no fuesen detectables grupos isocianato libres. Después de ello, se estabilizó la mezcla de reacción con 200 ppm de hidroquinona.

40 El contenido teórico de sólidos de la solución así preparada del producto de adición descrito, estuvo en 50 % en peso.

45 Ahora en otro recipiente de reacción equipado con agitador, termómetro interior, enfriador de reflujo y calentamiento eléctrico, se disolvieron bajo nitrógeno 431,7 partes en peso de un poliesterpoliol lineal y 69,7 partes en peso de ácido dimetilolpropiónico (compañía GEO Speciality Chemicals) en 355,8 partes en peso de metiletilcetona y 61,6 partes en peso de N-metilpirrolidona. El poliesterpoliol lineal fue preparado previamente a partir de ácidos grasos dimerizados (Pripol® 1012, compañía Uniqema), ácido isoftálico (compañía BP Chemicals) y hexano-1,6-diol (compañía BASF SE) (relación en peso de las sustancias de partida: ácidos grasos diméricos a ácido isoftálico a hexano-1,6-diol = 54,00:30,02:15,98) y exhibían un número de hidroxilo de 73 mg KOH / g de fracción de sólidos y un promedio aritmético de masa molar de 1379 g/mol.

- A la solución resultante se añadieron a 45°C 288,6 partes en peso de isoforondiisocianato (Basonat® I, compañía BASF SE) con un contenido de isocianato de 37,75 % en peso. Después del enfriamiento de la reacción exotérmica se calentó la mezcla de reacción bajo agitación lentamente a 80°C. A esta temperatura se agitó adicionalmente hasta que el contenido de isocianato de la solución era de 3,2 % en peso y estuvo constante. Después de ello se enfrió la mezcla de reacción a 65°C y se añadieron 85,2 partes en peso del producto de adición descrito anteriormente, junto con 21,8 partes en peso de trimetilolpropano (compañía BASF SE). La mezcla de reacción resultante fue agitada a 65°C hasta que el contenido de isocianato de la solución descendió a 1,0 % en peso. Ahora se añadió 22,2 % en peso de dietanolamina (compañía BASF SE) y se hizo seguimiento al contenido de grupos isocianato, hasta que ya no eran detectables grupos isocianato libres. Al poliuretano disuelto resultante se añadieron 139,7 partes en peso de metoxipropanol y 43,3 partes en peso de trietilamina (compañía BASF SE). 30 minutos después de la adición de amina se disminuyó la temperatura de la solución hasta 60°C, después de lo cual durante 30 minutos bajo agitación se añadieron 1981 partes en peso de agua desionizada. A partir de la dispersión resultante se separó por destilación bajo vacío la metiletilcetona a 60°C. Después de ello se compensaron eventuales pérdidas de solvente y agua.
- La dispersión así obtenida de un poliuretano que contenía alpha-metilestirilo exhibía un contenido de sólidos de 29,0 % en peso, el número de ácido estuvo en 34,0 mg KOH / g de sólidos y el valor de pH estuvo en 7,0 (medido a 23°C).

#### Ejemplo D-P2

Preparación de una dispersión de un poliesteruretano saturado con grupos isotridecilo

- Como en el ejemplo DP-1 de preparación se preparó una dispersión de poliuretano, que sin embargo no exhibía grupos, sino grupos isotridecilo. En un recipiente de reacción equipado con agitador, termómetro interior, enfriador de reflujo y calentamiento eléctrico se disolvieron bajo nitrógeno 440,1 partes en peso de un poliesterpoliol lineal, preparado a partir de ácidos grasos dimerizados (Pripol® 1012, compañía Uniqema), ácido isoftálico (compañía BP Chemicals) y hexano-1,6-diol (compañía BASF SE) (relación en peso de las sustancias de partida: ácidos grasos diméricos a ácido isoftálico a hexano-1,6-diol = 54,00:30,02:15,98), con un número de hidroxilo de 73 mg KOH / g de fracción de sólidos y un promedio aritmético de masa molar de 1379 g/mol, así como 71,1 partes en peso de ácido dimetilolpropiónico (compañía GEO Speciality Chemicals), en 362,7 partes en peso de metiletilcetona y 62,8 partes en peso de N-metilpirrolidona. A la solución resultante, a 45°C se añadieron 294,3 partes en peso de isoforondiisocianato (Basonat® I, compañía BASF SE) con un contenido de isocianato de 37,75 % en peso. Después de apagarse la reacción exotérmica, se calentó lentamente la mezcla de reacción, bajo agitación hasta 80°C. A esta temperatura se agitó adicionalmente, hasta que el contenido de isocianato de la solución fue de 3,2 % en peso y estuvo constante. Después de ello se enfrió la mezcla de reacción a 70°C y se añadieron 33,1 partes en peso de isotrideciloalcohol (Isotridecanol N, compañía BASF SE) junto con 19,3 partes en peso de trimetilolpropano (compañía BASF SE) y 25,6 partes en peso de metiletilcetona. Se agitó la mezcla de reacción resultante a 70°C por el tiempo necesario para que el contenido de isocianato en la solución bajara a 0,8 % en peso. Ahora se añadió 19,6 % en peso de dietanolamina (compañía BASF SE) y se hizo seguimiento al contenido de grupos isocianato, hasta que ya no eran detectables grupos isocianato libres. Al poliuretano disuelto resultante se añadieron 123 partes en peso de metoxipropanol y 43,8 partes en peso de trietilamina (compañía BASF SE). 30 minutos después de la adición de amina se redujo la temperatura de la solución hasta 60°C, después de lo cual y en un lapso de 30 minutos se añadieron bajo agitación 2009 partes en peso de agua desionizada. De la dispersión resultante se retiró por destilación la metiletilcetona a 60°C bajo vacío. Después de ello se compensaron eventuales pérdidas de solvente y agua.

La dispersión así obtenida de poliuretano exhibía un contenido de sólidos de 29,0 % en peso, el número de ácido estuvo en 34,1 mg KOH / g de contenido de sólidos y el valor de pH estuvo en 7,0 (medido a 23°C).

#### 45 Ejemplo D-P3

Preparación de una dispersión de un poliuretano saturado con segmentos de óxido de politetrametileno

- En un recipiente de reacción equipado con agitador, termómetro interior, enfriador de reflujo y calentamiento eléctrico se disolvieron bajo nitrógeno 685,8 partes en peso de un óxido de politetrametileno lineal terminado con hidroxilo en alpha y omega (PoliTHF® 2000, compañía BASF SE) con un número de hidroxilo de 56,1 mg KOH / g de fracción de sólidos y un promedio aritmético de peso molecular de 2000 g/mol, 138,0 partes en peso de ácido dimetilolpropiónico (compañía GEO Speciality Chemicals), 0,01 partes en peso de dibutil estañodilaurato y 685,8 partes en peso de metiletilcetona, a 70°C. A la solución resultante se añadieron 418,8 partes en peso de m-tetrametilxiloldiisocianato (TMXDI® (Meta) Aliphatic Isocyanate, compañía Cytec) con un contenido de isocianato de 34,4 % en peso. A continuación se calentó la mezcla de reacción, bajo agitación lentamente a 80°C y se mantuvo adicionalmente hasta que el contenido de isocianato de la solución fue 1,8 % en peso y estuvo constante. Después de ello se añadieron a la mezcla de reacción rápidamente 87,4 partes en peso de trimetilolpropano (compañía BASF

SE) y 26,1 partes en peso de metiletilcetona. A 80°C se agitó la mezcla de reacción resultante hasta que ya no eran detectables grupos isocianato libres. Al poliuretano disuelto resultante se añadieron 41,2 partes en peso de dimetiletanolamina y se agitó por otros 60 minutos. Después de ello, en un lapso de 30 minutos se transfirió completamente la mezcla de reacción a un segundo recipiente de reacción bajo agitación permanente, en el cual ya estaban presentes 1732 partes en peso de agua desionizada, la cual fue calentada previamente a 70°C. De la dispersión resultante se retiró por destilación la metiletilcetona a 60°C bajo vacío. Después de ello se compensaron eventuales pérdidas de agua.

La dispersión de poliuretano así obtenida exhibía un contenido de sólidos de 38,0 % en peso, el número de ácido estuvo en 43,0 mg KOH / g de contenido de sólidos y el valor de pH estuvo en 6,2 (medido a 23°C).

#### 10 **Ejemplo D-P4**

Preparación de una dispersión conocida de un poliuretano saturado que tienen azufre

De acuerdo con EP1330480B1 a partir del poliesterpoliol según el ejemplo de preparación 1, página 15, se preparó un prepolímero de poliuretano según el ejemplo de preparación 2, página 15, el cual reaccionó de acuerdo con el ejemplo 1, página 16 "Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Polyurethans und einer wässrigen Dispersion hiervon", con tiodietanol y después de neutralización con trietilamina fue transformado en una dispersión acuosa de poliuretano. De la dispersión resultante se separó por destilación la metiletilcetona a 60°C bajo vacío. Después de ello se compensaron eventuales pérdidas de agua.

La dispersión obtenida de esta forma de un poliuretano que tiene azufre exhibía un contenido de sólidos de 27,3 % en peso, el número de ácido estuvo en 34,4 mg KOH / g de contenido de sólidos, el grado de neutralización estuvo en 84% y el valor de pH estuvo en 7,1 (medido a 23°C).

Dispersiones de polimerizado mixto de poliuretano-poliacrilato

#### **Ejemplo D-A1**

Preparación de una dispersión primaria de un polimerizado mixto de poliesteruretano-poliacrilato, partiendo de un poliesteruretano insaturado con grupos alpha-metilestirilo

Siguiendo el documento DE 19948004 B4, página 27, ejemplo 2, "Die Herstellung der Primärdispersion eines erfindungsgemäßen Mischpolymerisats 1" y documento EP1218434B1, página 24, ejemplo 2, "Die Herstellung der Primärdispersion eines erfindungsgemäßen Ppropfmischpolymerisats 1" bajo atmósfera de nitrógeno se diluyeron 1937,8 partes en peso de la dispersión del poliuretano de acuerdo con el ejemplo DP-1 con 856,9 partes en peso de agua desionizada y se calentó a 85°C. A esta temperatura, bajo presión normal se añadió de manera uniforme a la dispersión bajo agitación una mezcla de 160,7 partes en peso de estireno, 160,7 partes en peso de metilmetacrilato, 120,3 partes en peso de n-butylacrilato y 120,3 partes en peso de hidroxietilmetacrilato en un periodo de 3,5 horas. Con el inicio de la adición de la mezcla de monómeros se agregó una solución de 8,4 partes en peso de tert.-butilperoxietilhexanoato en 134,9 partes en peso de metoxipropanol en un periodo de cuatro horas. A 85°C se agitó la mezcla de reacción resultante por el tiempo adicional necesario para que reaccionaran todos los monómeros (contenido total de monómero (GC) referido a la dispersión < 0,1%).

Durante la polimerización por radicales, mediante cromatografía de gases (GC) en el ciclo de 30 minutos se determinó el contenido de monómeros libres (GC: columna capilar de sílice de 50m con fase de polietilenglicol o columna capilar de sílice de 50m con fase de polidimetilsiloxano, gas de soporte helio, inyector con división a 150°C, temperatura del horno 40 - 220°C, detector de ionización de llama, temperatura del detector 275°C, estándar interno de isobutilacrilato), en lo cual después de 30 min se determinó que el contenido total máximo de monómero referido a la dispersión era de 1,8 % en peso (11,1 % en peso referido al monómero de vinilo).

La dispersión primaria resultante del polimerizado mixto exhibía, como en el ejemplo original descrito, una muy buena estabilidad al almacenamiento. Su contenido de sólidos estuvo en 32,5 % en peso, el número de ácido estuvo en 18,3 mg KOH / g de contenido de sólidos y su valor de pH estuvo en 7,2 (medido a 23°C). El tamaño de partícula (promedio numérico) por medio de espectroscopía de fotocorrelación fue de 104 nm. Mediante cromatografía de gases (GC: columna capilar de sílice de 50m con fase de polietilenglicol o columna capilar de sílice de 50m con fase de polidimetilsiloxano, gas de soporte helio, inyector con división a 250°C, temperatura del horno 40 - 220°C, detector de ionización de llama, temperatura del detector 275°C, estándar interno de n-propilglicol) se determinó un contenido de 6,0 % en peso de metoxipropanol y 1,7 % en peso de N-metilpirrolidona.

Mediante extracción con tetrahidrofurano del polímero seco por congelación se determinó por vía gravimétrica que la fracción de gel era 71,5 % en peso. Para ello se secó por congelación la dispersión, se determinó la masa del polímero seco por congelación, para realizar extracción del polímero a continuación por 24 horas a 25°C, en un

exceso de tetrahidrofurano (relación de tetrahidrofurano polimerizado mixto seco por congelación = 300:1). Se aisló la fracción insoluble (fracción de gel), se secó por 4 horas a 50°C en el horno de circulación forzada, y a continuación se pesó nuevamente.

#### 5 Ejemplo D-A2

Preparación de una dispersión primaria de un polimerizado mixto de poliesteruretano-poliacrilato, partiendo de un poliesteruretano saturado, con grupos isotridecilo

De manera análoga al ejemplo D-A1 de preparación se preparó una dispersión primaria por reemplazo en peso de la dispersión de poliuretano con grupos alpha-metilestirilo, según el ejemplo D-P1 de preparación contra la dispersión de poliuretano con grupos isotridecilo, de acuerdo con el ejemplo D-P2 de preparación.

10 Durante la polimerización por radicales en el ciclo de 30 minutos, mediante cromatografía de gases se determinó el contenido de monómeros libres de manera análoga al ejemplo D-A1, en lo cual se determinó que después de 30 minutos el contenido total máximo de monómero, referido a la dispersión, era de 2,0 % en peso (12,4 % en peso referido al monómero de vinilo).

15 La dispersión primaria resultante del polimerizado mixto exhibió una muy buena estabilidad al almacenamiento. Su contenido de sólidos estuvo en 32,2 % en peso, el número de ácido estuvo en 18,1 mg KOH / g de contenido de sólidos y su valor de pH estuvo en 7,3 (medido a 23°C). El tamaño de partícula (promedio aritmético) mediante espectroscopía de fotocorrelación fue de 112 nm. De manera análoga al ejemplo D-A1 mediante cromatografía de gases se determinó un contenido de 5,7 % en peso de metoxipropanol y 1,2 % en peso de N-metilpirrolidona.

20 De manera análoga al ejemplo D-A1 se determinó gravimétricamente después de extracción con tetrahidrofurano, que la fracción de gel era de 70,2 % en peso.

#### Ejemplo D-A3

Preparación de una dispersión primaria de un polimerizado mixto de poliesteruretano-poliacrilato (comonómero de isopreno), partiendo de un poliesteruretano insaturado, con grupos alpha-metilestirilo

25 Como en el ejemplo de preparación D-A1 se preparó una dispersión primaria de un polimerizado mixto, aunque se reemplazó 15 % molar de los monómeros vinílicos por isopreno: de este modo, se diluyeron 1937,8 partes en peso de la dispersión de poliuretano según el ejemplo de preparación D-P1 con 857,0 partes en peso de agua desionizada y se calentó a 85°C. A esta temperatura se añadió de manera uniforme a la dispersión bajo agitación una mezcla de 145,2 partes en peso de estireno, 145,2 partes en peso de metilmetacrilato, 108,7 partes en peso de n-butilacrilato, 108,7 partes en peso de hidroxietilmetacrilato y 54,3 partes en peso de isopreno durante 3,5 horas bajo 3 bar de sobrepresión de nitrógeno. Con el inicio de la adición de la mezcla de monómeros, se agregó una solución de 8,4 partes en peso de tert.-butilperoxietilhexanoato en 134,9 partes en peso de metoxipropanol en un periodo de cuatro horas. La mezcla resultante de reacción fue agitada a 85°C por el tiempo adicional necesario para que todos los monómeros reaccionaran.

35 La dispersión primaria resultante exhibió una muy buena estabilidad al almacenamiento. Su contenido de sólidos estuvo en 32,3 % en peso, el número de ácido estuvo en 18,3 mg KOH / g y su valor de pH estuvo en 7,2 (medido a 23°C). El tamaño de partícula (promedio aritmético) mediante espectroscopía de fotocorrelación fue de 115 nm. De manera análoga al ejemplo D-A1 mediante cromatografía de gases se determinó un contenido de 6,0 % en peso de metoxipropanol y 1,7 % en peso de N-metilpirrolidona.

40 De manera análoga al ejemplo D-A1 se determinó gravimétricamente después de extracción con tetrahidrofurano, que la fracción de gel era de 70,8 % en peso.

#### Ejemplo D-A4

Preparación de una dispersión primaria de un polimerizado mixto de poliesteruretano-poliacrilato (sin comonómero de estireno), partiendo de un poliesteruretano insaturado, con grupos alpha-metilestirilo

45 Como en el ejemplo de preparación D-A1 se preparó una dispersión primaria de un polimerizado mixto, aunque se reemplazó por peso la fracción de estireno por metilmetacrilato y se disminuyó el contenido de sólidos a 28%:

Así, bajo atmósfera de nitrógeno se diluyeron 1689,6 partes en peso de la dispersión de poliuretano con 1133,5 partes en peso de agua desionizada y 142,4 partes en peso de N-metilpirrolidona y se calentó a 85°C. A esta temperatura bajo presión normal de manera homogénea se añadió a la dispersión bajo agitación una mezcla de

280,3 partes en peso de metilmetacrilato, 104,9 partes en peso de n-butilacrilato y 104,9 partes en peso de hidroxietilmetacrilato durante 3,5 horas. Con el inicio de la adición de la mezcla de monómeros, se agregó una solución de 7,4 partes en peso de tert.-butilperoxietilhexanoato en 37,0 partes en peso de metoxipropanol en un periodo de cuatro horas. La mezcla resultante de reacción fue agitada a 85°C por el tiempo adicional necesario para que todos los monómeros reaccionaran.

Durante la polimerización por radicales en el ciclo de 30 minutos, mediante cromatografía de gases se determinó el contenido de monómeros libres de manera análoga al ejemplo D-A1, en lo cual se determinó que después de 30 minutos el contenido total máximo de monómero, referido a la dispersión, era de 1,0 % en peso (7,1 % en peso referido al monómero de vinilo).

La dispersión primaria resultante del polimerizado mixto exhibió, como la dispersión que tiene, una muy buena estabilidad al almacenamiento. se ajustó su contenido de sólidos a 28,0 % en peso, el número de ácido estuvo en 18,1 mg KOH / g de contenido de sólidos y su valor de pH estuvo en 7,2 (medido a 23°C). El tamaño de partícula (promedio aritmético) mediante espectroscopía de fotocorrelación fue de 102 nm. De manera análoga al ejemplo D-A1 se determinó mediante cromatografía de gases un contenido de 2,8 % en peso de metoxipropanol y 5,8 % en peso de N-metilpirrolidona. De manera análoga al ejemplo DA1, se determinó gravimétricamente después de extracción con tetrahidrofurano, que la fracción de gel era de 72,0 % en peso.

#### Ejemplo D-A5

Preparación de una dispersión primaria de un polimerizado mixto de poliesteruretano-poliacrilato, partiendo de un poliesteruretano saturado, que tiene azufre (libre de solvente)

De acuerdo con el documento EP1330480B1, ejemplo 2, página 16, "Die Herstellung der Primärdispersion eines erfindungsgemäßen Polimergemischs", bajo atmósfera de nitrógeno se colocaron previamente 2285,8 partes en peso de la dispersión de poliuretano según el ejemplo DP-4 y se calentó a 82°C. A esta temperatura bajo presión normal se añadió de manera homogénea a la dispersión bajo agitación una mezcla de 118,8 partes en peso de Estireno, 207,7 partes en peso de hidroxipropilmetacrilato, 59,8 partes en peso de n-butilacrilato, 88,9 partes en peso de metilmetacrilato y 118,8 partes en peso de tert.-butilciclohexilacrilato, durante 4 horas. Con el inicio de la adición de la mezcla de monómeros se agregaron 29,9 partes en peso de tert.-butilperoxietilhexanoato en un periodo de 4,5 horas. Una vez terminada la adición de iniciador, se realizó polimerización adicional a 82°C por una hora. Durante la polimerización por radicales, en el ciclo de 30 minutos mediante cromatografía de gases se determinó el contenido de monómeros libres de manera análoga al ejemplo D-A1, en lo cual se determinó que después de 30 min el contenido total máximo de monómero, referido a una dispersión al 41,9 % en peso, era de 1,6 % en peso (7,6 % en peso referido al monómero de vinilo).

La dispersión primaria resultante fue diluida adicionalmente con 590,3 partes en peso de agua, de modo que resultó un contenido de sólidos como en el documento EP1330480B1, ejemplo 2, de 34,8 % en peso.

El número de ácido estuvo en 19,6 mg KOH / g de contenido de sólidos y el valor de pH de la dispersión estuvo en 7,4 (medido a 23°C). El grado de neutralización estuvo en 80,2%. El tamaño de partícula (promedio aritmético) mediante espectroscopía de fotocorrelación fue de 83 nm. La dispersión resultante no contenía solvente.

De manera análoga al ejemplo D-A1 se determinó gravimétricamente después de extracción con tetrahidrofurano, que la fracción de gel era de 0,0 % en peso.

#### Ejemplo D-A6

Preparación de una dispersión primaria de un polimerizado mixto de poliesteruretano-poliacrilato, partiendo de un poliesteruretano saturado que tiene azufre y adición de metoxipropanol y N-metilpirrolidona

De manera análoga al ejemplo D-A5 se preparó un polimerizado mixto.

La dispersión primaria resultante con un contenido de sólidos de 41,9 % en peso fue diluida adicionalmente una vez terminada la polimerización adicional, con 77,0 partes en peso de metoxipropanol, 206,5 % en peso de N-metilpirrolidona y 306,8 partes en peso de agua, de modo que de modo análogo al ejemplo D-A5 de comparación, resultó un contenido de sólidos de 34,8 % en peso.

El número de ácido estuvo en 18,5 mg KOH / g de contenido de sólidos y su valor de pH estuvo en 7,2 (medido a 23°C). El grado de neutralización estuvo en 80,0%. El tamaño de partícula (promedio aritmético) mediante espectroscopía de fotocorrelación fue de 81 nm. Mediante cromatografía de gases se determinó, de manera análoga al ejemplo D-A1, un contenido de 2,2 % en peso de metoxipropanol y 5,9 % en peso de N-metilpirrolidona. Como en el ejemplo D-A5, no pudo determinarse ninguna fracción de gel (fracción de gel = 0,0 % en peso).

**Ejemplo D-B1**

Preparación de una dispersión primaria de acuerdo con la invención de un polimerizado mixto de poliesteruretano-poliacrilato, partiendo de un poliesteruretano insaturado, con grupos alpha-metilestirilo

5 Para la preparación de la dispersión primaria de un polimerizado mixto de acuerdo con la invención, bajo atmósfera de nitrógeno se diluyeron 1961,2 partes en peso de la dispersión de poliuretano que tiene alpha-metilestirilo según el ejemplo D-P1 de preparación, con 40,0 partes en peso de metoxipropanol (0,07% en poliuretano) y 686,5 partes en peso de agua desionizada y se calentó a 80°C. Después de atemperar el contenido del reactor a 80°C, se añadieron al reactor bajo presión normal 0,6 partes en peso de peroxodisulfato de amonio disueltos en 35,7 partes en peso de agua desionizada. A continuación se añadió de manera homogénea bajo agitación constante una mezcla de 301,6

10 partes en peso de metilmetacrilato, 261,6 partes en peso de n-butilacrilato, 5,6 partes en peso de alilmetacrilato (0,87 % molar referido a la totalidad del monómero de vinilo) y 134,9 partes en peso de N-metilpirrolidona durante cinco horas. Con el inicio de la adición de la mezcla de monómeros, se agregó una solución de 1,1 partes en peso de peroxodisulfato de amonio en 71,3 partes en peso de agua desionizada así mismo en un periodo de cinco horas.

15 Durante la polimerización por radicales en el ciclo de 30 minutos, mediante cromatografía de gases se determinó el contenido de monómeros libres de manera análoga al ejemplo D-A1, en lo cual se determinó que después de 30 minutos el contenido total máximo de monómero, referido a la dispersión, era de 0,5 % en peso (3,1 % en peso referido al monómero de vinilo).

Después del fin simultáneo de la dosificación de monómero e iniciador, se agitó a 80°C la mezcla resultante de reacción por otra hora y a continuación se enfrió a temperatura ambiente.

20 La dispersión primaria resultante del polimerizado mixtos exhibió una muy buena estabilidad al almacenamiento. Su contenido de sólidos estuvo en 32,5 % en peso, el número de ácido estuvo en 18,8 mg KOH / g de contenido de sólidos y su valor de pH estuvo en 7,0. El tamaño de partícula (promedio aritmético) mediante espectroscopía de fotocorrelación fue de 96 nm. De manera análoga al ejemplo D-A1 mediante cromatografía de gases se determinó un contenido de 2,7 % en peso de metoxipropanol y 5,7 % en peso de N-metilpirrolidona.

25 De manera análoga al ejemplo D-A1 se determinó gravimétricamente después de extracción con tetrahidrofurano, que la fracción de gel era de 80,3 % en peso.

**Ejemplo D-B2**

Preparación de una dispersión primaria de acuerdo con la invención de un polimerizado mixto de poliesteruretano-poliacrilato, partiendo de un poliesteruretano saturado, con grupos isotridecilo

30 De manera análoga al ejemplo de preparación D-B1 se preparó una dispersión primaria con reemplazo en peso de la dispersión de poliuretano con grupos alpha-metilestirilo según el ejemplo de preparación D-P1 por la dispersión de poliuretano con grupos isotridecilo según el ejemplo de preparación D-P2. Durante la polimerización por radicales, en el ciclo de 30 minutos mediante cromatografía de gases se determinó el contenido de monómeros libres de manera análoga al ejemplo D-A1, en lo cual se determinó que después de 30 minutos el contenido total máximo de

35 monómero, referido a la dispersión, era de 0,5 % en peso (3,1 % en peso referido al monómero de vinilo).

La dispersión primaria resultante del polimerizado mixto exhibió una muy buena estabilidad al almacenamiento. Su contenido de sólidos estuvo en 32,4 % en peso, el número de ácido estuvo en 18,4 mg KOH / g de contenido de sólidos y su valor de pH estuvo en 6,9 (medido a 23°C). El tamaño de partícula (promedio aritmético) mediante espectroscopía de fotocorrelación fue de 102 nm. De manera análoga al ejemplo D-A1 mediante cromatografía de gases se determinó un contenido de 2,4 % en peso de metoxipropanol y 5,1 % en peso de N-metilpirrolidona.

40

De manera análoga al ejemplo D-A1 se determinó gravimétricamente después de extracción con tetrahidrofurano, que la fracción de gel era de 79,1 % en peso.

**Ejemplo D-B3**

45 Preparación de una dispersión primaria de acuerdo con la invención de un polimerizado mixto de poliesteruretano-poliacrilato (comonómero de isopreno), partiendo de un poliesteruretano insaturado, con grupos alpha-metilestirilo

Como en el ejemplo D-B1 de preparación se preparó de acuerdo con la invención una dispersión primaria de un polimerizado mixto, aunque se reemplazó 15 % molar de los monómeros vinílicos por isopreno: de este modo, se diluyeron 1961,2 partes en peso de la dispersión de poliuretano que tiene alpha-metilestirilo según el ejemplo de preparación D-P1 con 40,0 partes en peso de metoxipropanol y 686,5 partes en peso de agua desionizada y se calentó a 80°C. A 80°C se añadieron al reactor 0,6 partes en peso de peroxodisulfato de amonio disueltas en 35,7 partes en peso de agua desionizada, bajo una sobrepresión de nitrógeno de 3 bar. A continuación, manteniendo la

50

presión y con agitación permanente se agregó de manera uniforme una mezcla de 271,8 partes en peso de metilmetacrilato, 235,7 partes en peso de n-butilacrilato, 5,9 partes en peso de alilmetacrilato (0,87 % molar referido a la totalidad del monómero de vinilo), 55,3 partes en peso de isopreno y 134,9 partes en peso de N-metilpirrolidona durante seis horas. Con el inicio de la adición de la mezcla de monómeros, se agregó una solución de 1,1 partes en peso de peroxodisulfato de amonio en 71,3 partes en peso de agua desionizada, así mismo en un periodo de seis horas. Después de la terminación simultánea de la dosificación de monómero e iniciador, se agitó a 80°C la mezcla resultante de reacción por otra hora y a continuación se enfrió a temperatura ambiente.

La dispersión primaria resultante del polimerizado mixto injerto exhibió una muy buena estabilidad al almacenamiento. Su contenido de sólidos estuvo en 32,2 % en peso, el número de ácido estuvo en 18,8 mg KOH / g de contenido de sólidos y su valor de pH estuvo en 7,0 (medido a 23°C). El tamaño de partícula (promedio aritmético) mediante espectroscopía de fotocorrelación fue de 97 nm. De manera análoga al ejemplo D-A1, mediante cromatografía de gases se determinó un contenido de 2,8 % en peso de metoxipropanol y 5,6 % en peso de N-metilpirrolidona.

De manera análoga al ejemplo D-A1 se determinó gravimétricamente después de extracción con tetrahidrofurano, que la fracción de gel era de 78,0 % en peso.

#### Ejemplo D-B4

Preparación de una dispersión primaria de acuerdo con la invención de un polimerizado mixto de poliesteruretano-poliacrilato, partiendo de un poliesteruretano insaturado, con grupos alpha-metilestirilo

Para la preparación de la dispersión primaria de un polimerizado mixto de acuerdo con la invención, bajo atmósfera de nitrógeno se diluyeron 1689,7 partes en peso de la dispersión de poliuretano que tiene alpha-metilestirilo según el ejemplo de preparación D-P1 con 40,3 partes en peso de metoxipropanol (0,08% en poliuretano) y 993,8 partes en peso de agua desionizada y se calentó a 80°C. Después de haber atemperado a 80°C el contenido del reactor se añadieron bajo presión normal al reactor 0,7 partes en peso de peroxodisulfato de amonio disueltas en 46,1 partes en peso de agua desionizada. A continuación, bajo agitación permanente según el ejemplo D-A4 de comparación se agregó de manera homogénea una mezcla de 277,6 partes en peso de metilmetacrilato, 103,8 partes en peso de n-butilacrilato y 103,8 partes en peso de hidroxietilmetacrilato y adicionalmente 4,8 partes en peso de alilmetacrilato (0,86 % molar referido a la totalidad del monómero de vinilo) junto con 145,7 partes en peso de N-metilpirrolidona durante cinco horas. Con el inicio de la adición de la mezcla de monómeros, se agregó una solución de 1,5 partes en peso de peroxodisulfato de amonio en 92,2 partes en peso de agua desionizada así mismo en un periodo de cinco horas.

Durante la polimerización por radicales, en el ciclo de 30 minutos mediante cromatografía de gases se determinó el contenido de monómeros libres de manera análoga al ejemplo D-A1, en lo cual se determinó que después de 30 minutos el contenido total máximo de monómero, referido a la dispersión, era de 0,5 % en peso (3,6 % en peso referido al monómero de vinilo).

Después de la terminación simultánea de la dosificación de monómero y de iniciador, se agitó a 80°C la mezcla resultante de reacción por otra hora y a continuación se enfrió a temperatura ambiente.

La dispersión primaria resultante del polimerizado mixto exhibió una muy buena estabilidad al almacenamiento. Su contenido de sólidos estuvo en 28,0 % en peso, el número de ácido estuvo en 18,2 mg KOH / g de contenido de sólidos y su valor de pH estuvo en 7,0. El tamaño de partícula (promedio aritmético) mediante espectroscopía de fotocorrelación fue de 110 nm. De manera análoga al ejemplo D-A1 mediante cromatografía de gases se determinó un contenido de 2,9 % en peso de metoxipropanol y 5,9 % en peso de N-metilpirrolidona. De manera análoga al ejemplo DA1, se determinó por gravimetría después de extracción con tetrahidrofurano que la fracción de gel era de 81,2 % en peso.

#### Ejemplo D-B5

Preparación de una dispersión primaria de acuerdo con la invención de un polimerizado mixto de poliesteruretano-poliacrilato, partiendo de un poliesteruretano (que tiene solvente) saturado, que tiene azufre

Para la preparación de la dispersión primaria de un polimerizado mixto de acuerdo con la invención, bajo atmósfera de nitrógeno se diluyeron 2101,9 partes en peso de la dispersión de poliuretano según el ejemplo DP-4 de comparación con 40,1 partes en peso de metoxipropanol (0,07% en poliuretano) y 513,3 partes en peso de agua desionizada y se calentó a 80°C. Después de haber atemperado a 80°C el contenido del reactor, se añadieron al reactor bajo presión normal 1,1 partes en peso de peroxodisulfato de amonio disuelto en 36,4 partes en peso de agua desionizada. A continuación se añadió de manera homogénea bajo permanente agitación según los ejemplos D-A5 y D-A6 de comparación, una mezcla 108,3 partes en peso de estireno, 189,4 partes en peso de

hidroxipropilmetacrilato, 54,6 partes en peso de n-butilacrilato, 81,1 partes en peso de metilmetacrilato, 108,3 partes en peso de tert.-butilciclohexilacrilato y adicionalmente 4,5 partes en peso de alilmetacrilato (0,87 % molar referido a la totalidad del monómero de vinilo) junto con 186,0 partes en peso de N-metilpirrolidona durante cinco horas. Con el inicio de la adición de la mezcla de monómeros, se agregó una solución de 2,2 partes en peso de peroxodisulfato de amonio en 72,8 partes en peso de agua desionizada así mismo en un periodo de cinco horas. Durante la polimerización por radicales en el ciclo de 30 minutos, mediante cromatografía de gases se determinó el contenido de monómeros libres de manera análoga a los ejemplos precedentes, en lo cual se determinó que después de 30 minutos el contenido total máximo de monómero, referido a la dispersión, era de 0,6 % en peso (3,7 % en peso referido al monómero de vinilo).

Después de la terminación simultánea de la dosificación de monómero y de iniciador, se agitó por otra hora a 80°C la mezcla resultante de reacción y a continuación se la enfrió a temperatura ambiente.

La dispersión primaria resultante del polimerizado mixto exhibió una buena estabilidad al almacenamiento. Su contenido de sólidos estuvo en 33,0 % en peso, el número de ácido estuvo en 20,1 mg KOH / g de contenido de sólidos y su valor de pH estuvo en 7,0. El tamaño de partícula (promedio aritmético) mediante espectroscopía de fotocorrelación fue de 72 nm. De manera análoga al ejemplo D-A1 mediante cromatografía de gases se determinó un contenido de 2,1 % en peso de metoxipropanol y 6,0 % en peso de N-metilpirrolidona.

De manera análoga al ejemplo D-A1 se determinó gravimétricamente después de extracción con tetrahidrofurano, que la fracción de gel era de 42,1 % en peso.

#### Ejemplo D-C1

Preparación de una dispersión primaria de acuerdo con la invención de un copolimerizado mixto de polieteruretano-poliacrilato, partiendo de un polieteruretano saturado

Para la preparación de la dispersión primaria de un polimerizado mixto de acuerdo con la invención, bajo atmósfera de nitrógeno se diluyeron 1496,7 partes en peso de una dispersión de poliuretano que tiene óxido de politetrametileno según el ejemplo D-P3 de preparación con 40,0 partes en peso de metoxipropanol (0,07% en poliuretano) y 1150,9 partes en peso de agua desionizada y se calentó a 80°C. Después de atemperar a 80°C el contenido del reactor, se añadieron al reactor bajo presión normal 0,6 partes en peso de peroxodisulfato de amonio disueltas en 35,7 partes en peso de agua desionizada. A continuación bajo agitación permanente se añadió de manera homogénea una mezcla de 301,6 partes en peso de metilmetacrilato, 261,6 partes en peso de n-butilacrilato, 5,6 partes en peso de alilmetacrilato (0,87 % molar) y 134,9 partes en peso de N-metilpirrolidona durante seis horas. Con el inicio de la adición de la mezcla de monómeros, se agregó una solución de 1,1 partes en peso de peroxodisulfato de amonio en 71,3 partes en peso de agua desionizada, así mismo en un periodo de seis horas. Después de la finalización simultánea de la dosificación de monómero y de iniciador, se agitó a 80°C la mezcla resultante de reacción por otra hora y a continuación se enfrió a temperatura ambiente.

La dispersión primaria resultante del polimerizado mixtos exhibió una muy buena estabilidad al almacenamiento. Su contenido de sólidos estuvo en 32,8 % en peso, el número de ácido estuvo en 23,2 mg KOH / g de contenido de sólidos y su valor de pH estuvo en 6,2. De manera análoga al ejemplo D-A1 mediante cromatografía de gases se determinó un contenido de 1,1 % en peso de metoxipropanol y 3,9 % en peso de N-metilpirrolidona. El tamaño de partícula (promedio aritmético) mediante espectroscopía de fotocorrelación fue de 103 nm. De manera análoga al ejemplo D-A1 se determinó gravimétricamente después de extracción con tetrahidrofurano, que la fracción de gel era de 85,2 % en peso.

Microscopía de transmisión de electrones sobre películas no pigmentadas de polímero, de polimerizados mixtos de poliuretano - poliacrilato que tienen isopreno

Para la investigación de la morfología se generaron películas libres de las dispersiones primarias, se realizó contraste de estas mediante tetróxido de osmio y se investigaron con ayuda de un microscopio de transmisión de electrones.

Con este propósito en cada caso se añadió una gota de la dispersión primaria a 10 ml de agua desionizada y se agitó bien. A continuación, con la superficie de una redcilla de cobre se tomó una gota de la dispersión primaria altamente diluida así formada y se secó la película de polímero bajo alto vacío. A continuación ocurrió la aplicación de contraste de la película en una atmósfera enriquecida en tetróxido de osmio, en un recipiente cerrado.

La investigación por microscopia de electrones ocurrió en Transmisión (Tabla 1, Fig. 1). Al respecto fueron visibles partículas esféricas con tamaño de partícula menor que 150 nm en una matriz continua, con apariencia oscura o clara, que corresponde a una morfología de núcleo-concha:

Tabla 1:

Microscopía de transmisión de electrones de películas no pigmentadas de polímero, que contienen polimerizados mixtos de poliuretano (PU)-poliacrilato (PAC) que tienen isopreno		
Polimerizado mixto de poliuretano (PU)- poliacrilato (PAC)		
Ejemplo de preparación	D-A3	D-B3
Contiene dispersión de poliuretano	D-P1	D-P1
Fracción de poliuretano en % de fracción de sólidos por sólidos totales	50	50
Fracción de isopreno en el copolímero de poliacrilato en % molar	15	15
Película de polímero (no pigmentada, seca en alto vacío)		
Microscopía de transmisión de electrones		
(Contraste de poliacrilato: OsO4)		
Aspecto de fase continua	Claro	Oscuro
Aspecto de fase discontinua	Oscuro	Claro
Morfología	Núcleo-concha	Núcleo-concha

5 El ensayo anterior muestra que la construcción de núcleo-concha de los polimerizados mixtos de las dispersiones (D-B3) de acuerdo con la invención, es inversa a la construcción de los polimerizados mixtos (D-A3) conocidos a partir del estado de la técnica.

Fabricación de lacas base de agua con color plata

10 Los componentes citados en las tablas 2a, 2b, 3a y 3b bajo "fase acuosa" son revueltos en el orden indicado hasta dar una mezcla acuosa. En la siguiente etapa se fabrica una mezcla orgánica de los componentes citados bajo "fase orgánica". Se añade la mezcla orgánica a la mezcla acuosa. Entonces se agita por 10 min y con ayuda de agua desionizada y N,N-dimetiletanolamina (compañía BASF SE) se ajusta a un valor de pH de 8,0 y viscosidad de atomización.

Tabla 2a:

Fabricación de lacas base de agua de color plata para la determinación del límite de pinchazos de aguja y número de pinchazos de aguja, así como la visibilidad de las cruces de fricción en un lacado de varias capas						
Denominación de la laca base de agua	BL-A0	BL-A1	BL-A2	BL-A3	BL-A4	BL-A5
Componente	Partes en peso					
Fase acuosa						
Solución acuosa al 3% de solución de silicato en placas de sodio-litio - magnesio Laponite® RD (compañía Rockwood Additives) y 3% Pluriol® P900 (compañía BASF SE)	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0
Agua desionizada	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Foamstar MF 324 (compañía Cognis)	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1-octanol (compañía BASF SE)	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Agua desionizada	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Poliuretananacrilato, preparado de acuerdo con ejemplo D, página 7-8,	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6

ES 2 774 437 T3

del documento DE 4437535 A1						
TMDD 50% BG (compañía BASF SE), solución al 50% de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol (Nr. CAS 126-86-3) en butilglicol	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Poliéster fabricado de acuerdo con el ejemplo D, página 10, del documento DE 4009858 C2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Denominación de la laca base de agua	BL-A0	BL-A1	BL-A2	BL-A3	BL-A4	BL-A5
Butilglicol (compañía BASF SE)	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Luwipal® 052 (compañía BASF SE), resina de melamina-formaldehído	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
TMDD 50% BG (compañía BASF SE), solución al 50% de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol (Nr. CAS 126-86-3) en butilglicol	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Solución al 10% de N,N-dimetiletanolamina (compañía BASF SE) en agua	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Pluriol® P 900 (compañía BASF SE), óxido de polipropileno	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Isopropanol (compañía BASF SE)	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
Agua desionizada	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Solución al 3,0% de Viscalex® HV30 (compañía BASF SE) en agua (modificador de reología)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Agua desionizada	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Solución al 50,0% de DSX 1550 (compañía Cognis) en butilglicol (agente de reología)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Agua desionizada	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Componente	Partes en peso					
Polimerizado mixto de poliuretano - poliacrilato						
De acuerdo con el ejemplo D-A1 de preparación	15,8	15,8				
De acuerdo con el ejemplo D-A2 de preparación			15,9			
De acuerdo con el ejemplo D-A4 de preparación				18,3		
De acuerdo con el ejemplo D-A5 de preparación					14,8	
De acuerdo con el ejemplo D-A6 de preparación						14,8
Agua desionizada	0,8	1,0	1,0	0,5	1,0	1,0
Dimetiletanolamina al 10% en agua	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

ES 2 774 437 T3

Componente	Partes en peso					
Polimerizado mixto de poliuretano - poliacrilato						
TMDD 50% BG (compañía BASF SE), solución al 50% de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol (Nr. CAS 126-86-3) en butilglicol	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Agua desionizada	0,0	2,0	2,0	0,0	3,0	3,0
Isopar L (compañía ExxonMobile Chemical), solvente (hidrocarburo isoparafínico)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Propanol (compañía BASF SE)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Agua desionizada	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Fase orgánica						
Mezcla de dos pigmentos de aluminio comunes en el mercado STAPA Hydrolux 1071 Aluminium y STAPA Hydrolux VP Nr. 56450/G Aluminium (compañía Eckart Effect Pigments)	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Butilglicol (compañía BASF SE)		8,4	8,4	8,4	8,4	8,4
Poliéster preparado de acuerdo con el ejemplo D, página 10, del documento DE 4009858 C2	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

Tabla 2b:

Fabricación de lacas base de agua de color plata para la determinación del límite de Ermittlung pinchazos de aguja y el número de pinchazos de aguja, así como la visibilidad de las cruces de fricción en un lacado de varias capas				
Denominación de la laca base de agua	BL-B1	BL-B2	BL-B3	BL-B4
Componente	Partes en peso			
Fase acuosa				
Solución acuosa al 3% de silicato de placas de sodio -litio -magnesio Laponite® RD (compañía Rockwood Additives) y 3% de Pluriol® P900 (compañía BASF SE)	22,0	22,0	22,0	22,0
Agua desionizada	2,0	2,0	2,0	2,0
Foamstar MF 324 (compañía Cognis)	0,0	0,0	0,0	0,0
1-octanol (compañía BASF SE)	0,0	0,0	0,0	0,0
Agua desionizada	2,3	2,3	2,3	2,3
Poliuretanacrilato, preparado de acuerdo con el ejemplo D, página 7-8, del documento DE 4437535 A1	4,6	4,6	4,6	4,6
TMDD 50% BG (compañía BASF SE), solución al 50% de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol (Nr. CAS 126-86-3) en butilglicol	0,9	0,9	0,9	0,9

ES 2 774 437 T3

Poliéster, preparado de acuerdo con el ejemplo D, página 10, del documento DE 4009858 C2	1,0	1,0	1,0	1,0
Butilglicol (compañía BASF SE)	1,8	1,8	1,8	1,8
Luwipal® 052 (compañía BASF SE), resina de melamina-formaldehído	5,0	5,0	5,0	5,0
TMDD 50% BG (compañía BASF SE), solución al 50% de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol (Nr. CAS 126-86-3) en butilglicol	0,7	0,7	0,7	0,7
Solución al 10% de N,N-dimetiletanolamina (compañía BASF SE) en agua	0,5	0,5	0,5	0,5
Pluriol® P 900 (compañía BASF SE), óxido de polipropileno	0,7	0,7	0,7	0,7
Isopropanol (compañía BASF SE)	3,3	3,3	3,3	3,3
Agua desionizada	1,0	1,0	1,0	1,0
Solución al 3,0% de Viscalex® HV30 (compañía BASF SE) en agua (modificador de reología)	3,0	3,0	3,0	3,0
Agua desionizada	1,0	1,0	1,0	1,0
Solución al 50,0% de DSX 1550 (compañía Cognis) en butilglicol (Rheologiemittel)	0,4	0,4	0,4	0,4
Agua desionizada	1,0	1,0	1,0	1,0

Componente	Partes en peso			
Polimerizado mixto de poliuretano - poliacrilato				
De acuerdo con el ejemplo D-B1 de preparación	15,8			
De acuerdo con el ejemplo D-B2 de preparación		15,8		
De acuerdo con el ejemplo D-B4 de preparación			18,3	
De acuerdo con el ejemplo D-B5 de preparación				15,6
Agua desionizada	1,0	1,0	0,5	1,0
Dimetiletanolamina al 10% en agua	0,4	0,4	0,4	0,4
TMDD 50% BG (compañía BASF SE), solución al 50% de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol (Nr. CAS 126-86-3) en butilglicol	0,5	0,5	0,5	0,5
Agua desionizada	2,0	2,0	0,0	2,2
Isopar L (compañía ExxonMobile Chemical), solvente (hidrocarburo isoparafínico)	2,0	2,0	2,0	2,0
Propanol (compañía BASF SE)	0,9	0,9	0,9	0,9
Agua desionizada	1,5	1,5	1,5	1,5

ES 2 774 437 T3

Fase orgánica				
Mezcla de dos pigmentos de aluminio comunes en el mercado STAPA Hydrolux 1071 Aluminium y STAPA Hydrolux VP Nr. 56450/G Aluminium (compañía Eckart Effect Pigments)	6,5	6,5	6,5	6,5
Butilglicol (compañía BASF SE)	8,4	8,4	8,4	8,4
Poliéster, preparado de acuerdo con el ejemplo D, página 10, del documento DE 4009858 C2	2,0	2,0	2,0	2,0

Tabla3a:

fabricación de lacas base de agua de color plata para la determinación del corte cruzado							
Denominación de la laca base de agua	BL-C1	BL-C2	BL-C3	BL-C4	BL-C5	BL-C6	BL-C7
Componente	Partes en peso						
Fase acuosa							
Solución acuosa al 3% de silicato de placas de sodio -litio -magnesio Laponite® RD (compañía Rockwood Additives) y 3% Pluriol® P900 (compañía BASF SE)	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Agua desionizada	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
Poliuretananacrilato, preparado de acuerdo con el ejemplo D, página 7-8, del documento DE 4437535 A1	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9
TMDD 50% BG (compañía BASF SE), solución al 50% de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol (Nr. CAS 126-86-3) en butilglicol	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Butilglicol (compañía BASF SE)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Luwipal® 052 (compañía BASF SE), resina de melamina-formaldehído	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
TMDD 50% BG (compañía BASF SE), solución al 50% de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol (Nr. CAS 126-86-3) en butilglicol	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Solución al 10% de N,N-dimetiletanolamina (compañía BASF SE) en agua	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Pluriol® P 900 (compañía BASF SE), óxido de polipropileno	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Agua desionizada	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
Denominación de la laca base de agua	BL-C1	BL-C2	BL-C3	BL-C4	BL-C5	BL-C6	BL-C7
Solución al 3,0% de Viscalex® HV30 (compañía BASF SE) en	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0

ES 2 774 437 T3

agua (modificador de reología)							
Agua desionizada	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Solución al 50,0% de DSX 1550 (compañía Cognis) en butilglicol (agente de reología)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Agua desionizada	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1

Tabla3b:

Fabricación de lacas base de agua de color plata para la determinación del corte cruzado							
Denominación de la laca base de agua	BL-C1	BL-C2	BL-C3	BL-C4	BL-C5	BL-C6	BL-C7
Componente	Partes en peso						
Polimerizado mixto de poliuretano-poliacrilato							
De acuerdo con el ejemplo D-A1 de preparación	18,8						
De acuerdo con el ejemplo D-A2 de preparación		19,0					
De acuerdo con el ejemplo D-A4 de preparación			21,8				
De acuerdo con el ejemplo D-B1 de preparación				18,8			
De acuerdo con el ejemplo D-B2 de preparación					18,9		
De acuerdo con el ejemplo D-B4 de preparación						21,7	
De acuerdo con el ejemplo D-C1 de preparación							18,6
Agua desionizada	1,1	1,0	0,0	1,1	1,1	0,0	1,3
Dimetiletanolamina al 10% en agua	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Isopar L (compañía ExxonMobile Chemical), solvente (hidrocarburo isoparafínico)	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
Agua desionizada	5,0	5,0	3,2	5,0	5,0	3,2	5,0
Fase orgánica							
Mezcla de dos pigmentos de aluminio comunes en el mercado STAPA Hydrolux 1071 Aluminium y STAPA Hydrolux VP Nr. 56450/G Aluminium (compañía Eckart Effect Pigments)	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6
Denominación de la laca base de agua	BL-C1	BL-C2	BL-C3	BL-C4	BL-C5	BL-C6	BL-C7
Butilglicol (compañía BASF SE)	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6
Laca mixta fabricada según el ejemplo de preparación 1 del documento WO 2006/040284 A1 (página 14, fila 15-27),	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5

ejemplo 1 de preparación consistente en un polimerizado mixto injerto, agua desionizada, Surfynol® 100 (compañía Air Products), Hydropalat® 3037(compañía Cognis, un derivado de polioxileno de aceite de ricino) y 1-propoxi-2-propanol

Ensayos de comparación entre las lacas base BL-A0 a BL-A5 de agua con las lacas base BL-B1 a BL-B4 de agua de acuerdo con la invención, respecto al límite de pinchazos de aguja, número de pinchazos de aguja y visibilidad de los cruces de fricción de los lacados de varias capas

5 Para la determinación de los límites de pinchazo de aguja, el número de pinchazos de aguja y el poder de cobertura de ranuras por fricción, se investigaron lacados de varias capas con las lacas base BL-A0 a BL-B4 de agua.

Mientras la laca base BL-A0 de agua contenía Foamstar MF 324 (compañía Cognis) y 1-octanol (compañía BASF SE), todas las otras lacas base BL-A1 a BL-B4 de agua estaban libres de estos dos componentes.

10 Para la determinación del límite de pinchazo de aguja y el número de pinchazos de aguja, se fabricaron los lacados de varias capas con las lacas base de agua, de acuerdo con el siguiente instructivo general:

15 A una chapa de acero de las dimensiones 30 cm x 50 cm recubierta con un lacado de pigmento de carga se colocó en un borde longitudinal una cinta adhesiva para poder determinar, después de recubrimiento, las diferencias de espesor de capa. La laca base de agua fue aplicada de manera electrostática en forma de cuña. La capa de laca base de agua resultante fue aireada durante un minuto a temperatura ambiente y a continuación se secó durante 10 minutos en el horno de convección a 70°C. Sobre la capa de laca base de agua seca se aplicó una laca clara corriente de dos componentes. La capa de laca clara resultante fue aireada durante 20 minutos a temperatura ambiente. A continuación se curaron conjuntamente las capa de laca base de agua y capa de laca clara en un horno de convección durante 20 minutos a 140°C. El espesor de capa de la capa de laca clara curada fue constante en la totalidad de la chapa ( $\pm 1 \mu\text{m}$ ), en un espesor de capa de laca clara de 38 a 42  $\mu\text{m}$ .

20 Después de la evaluación visual de los pinchazos de aguja en el lacado resultante de varias capas en forma de cuña, se determinó el espesor de capa del límite de pinchazo de aguja.

Además, se comparó el poder de cobertura de ranuras por fricción:

25 Para ello se lacó con un pigmento de carga una chapa en rollo de las dimensiones 30 x 60 cm y se calcinó el pigmento de carga a 160°C en un periodo de tiempo de 20 minutos. Sobre esta capa se aplicó una cruz por fricción mediante un papel abrasivo que posee 800 partículas por  $\text{cm}^2$  sobre la superficie, cruz que exhibía una profundidad de 2-4  $\mu\text{m}$  y un ancho de surco de 2 cm. A continuación se aplicó la correspondiente laca base con un espesor de capa de 8-12  $\mu\text{m}$ . Entonces se secó la chapa resultante por 10 minutos a 80°C, y sobre la capa seca de laca base de agua se aplicó una laca clara de dos componentes conocida y corriente. A continuación se curaron conjuntamente las capa de laca base de agua y capa de laca clara en un horno de convección durante 20 minutos a 140°C.

30 Se determinó visualmente la visibilidad de la cruz por fricción en el lacado de varias capas y se evaluó en una escala de 1 a 5. Al respecto, elevados valores numéricos indican una buena visibilidad de la cruz por fricción y bajos valores numéricos indican una buena cobertura de la cruz por fricción.

35 Las tablas 4 y 5 dan una visión de los resultados de la determinación del límite de pinchazos de aguja, del número de pinchazos de aguja y el poder de cobertura de ranuras por abrasión, de los lacados de varias capas:

Tabla 4:

Resultados de la determinación del límite de pinchazo de aguja, del número de pinchazos de aguja y el poder de cobertura de ranuras por abrasión de los lacados de varias capas sobre la base de las lacas base de agua BL-a0 a BL-a3 y BL-b1 a BL-b3							
Laca base de agua	BL-A0	BL-A1	BL-A2	BL-A3	BL-B1	BL-B2	BL-B3
Dispersión de poliuretano	D-P1	D-P1	D-P2	D-P1	D-P1	D-P2	D-P1

Polimerizado mixto	D-A1	D-A1	D-A2	D-A4	D-B1	D-B2	D-B4
Foamstar MF324 / 1-octanol	Sí	No	No	No	No	No	No
Límite de pinchazos de aguja/ 10 <sup>-6</sup> m	16	9	10	16	21	21	19
Número de pinchazos de aguja	17	127	145	101	11	7	23
Visibilidad de la cruz de la ranura de abrasión	4	4	4	4	3	3	3

Tabla 5:

Laca base de agua	BL-A4	BL-A5	BL-B4
Dispersión de poliuretano	D-P4	D-P4	D-P4
Polimerizar o mixto	D-A5	D-A6	D-B5
Límite de pinchazos de aguja/ 10 <sup>-6</sup> m	14	17	27
Número de pinchazos de aguja	>200	>200	90
Visibilidad de la cruz de ranura de fricción	4	4	3

5 Ensayos de comparación entre las lacas base BL-C1 a BL-C3 de agua y las lacas base BL-C4 a BL-C7 de agua de acuerdo con la invención, respecto al mejoramiento de los resultados de corte cruzado

Para la determinación del corte cruzado se investigaron lacados de varias capas con las lacas base BL-C1 a BL-C3 de agua de comparación y las lacas base de agua BL-C4 a BL-C7 de agua de acuerdo con la invención.

10 Para ello, como sustrato sirvió una chapa con las dimensiones 10 cm x 20 cm, la cual exhibía un lacado de pigmento de carga usual en el mercado. En la fabricación de este sustrato se aplicó un secado intermedio al pigmento de carga por un período de 10 min a 80 °C y a continuación se calcinó por un intervalo de tiempo de 30 min a 190 °C.

15 Sobre esta chapa se aplicó de modo neumático primero en cada caso una laca base de acuerdo con la tabla 6. Después de airear por 1 minuto a temperatura ambiente la laca base, se realizó un secado intermedio de la laca base durante 10 minutos a 70 °C en el horno de convección. A continuación se aplicó de modo neumático así mismo las laca clara FF99-0345 de dos componentes obtenible comercialmente de la compañía BASF, y después de airear por 20 minutos a temperatura ambiente, se calcinaron las dos capas a una temperatura de 160 °C por un periodo de tiempo de 30 min. Resultó un lacado de varias capas sobrecalcinado.

20 Después de enfriar el lacado de varias capas sobrecalcinado, se lijaron los lacados. A continuación se aplicó de modo neumático la respectiva laca base de acuerdo con la tabla 3. Después de airear la laca base por 1 minuto a temperatura ambiente, se realizó secado intermedio a la laca base por 10 minutos a 70 °C en el horno de convección. A continuación se aplicó de modo neumático la laca clara de FF23-0500 y SC29-0093 de reparación de dos componentes, obtenible comercialmente de la compañía BASF, y después de airear por 20 minutos a temperatura ambiente, se calcinaron las dos capas a una temperatura de 80 °C por un periodo de tiempo de 30 min. Resultó un lacado de reparación.

25 Mediante la prueba de corte cruzado se investigó la adherencia del lacado de reparación subcalcinado sobre lacado de varias capas sobrecalcinado lijado.

La prueba de corte cruzado fue ejecutada de acuerdo con DIN 2409. La evaluación de los resultados de la prueba de corte cruzado fue ejecutada de acuerdo con DIN EN ISO 2409.

## ES 2 774 437 T3

La tabla 6 da un vistazo de los resultados de la prueba de corte cruzado, comparando las diferentes lacas base de agua:

Tabla 6:

Resultados de la prueba de corte cruzado de un lacado de reparación sobre lacado de varias capas sobrecalcinado, a base de las lacas base BL-C1 a BL-C3 de agua, en comparación con las lacas base BL-C4 a BL-C7 de agua de acuerdo con la invención							
Laca base de agua	BL-C1	BL-C2	BL-C3	BL-C4	BL-C5	BL-C6	BL-C7
Dispersión de poliuretano	D-P1	D-P2	D-P1	D-P1	D-P1	D-P2	D-P3
Polimerizado mixto	D-A1	D-A2	D-A4	D-B1	D-B2	D-B4	D-C1
Corte cruzado (Nota)	4	4	4	2,5	2,5	2,5	1

## REIVINDICACIONES

1. Dispersión acuosa que contiene por lo menos un polimerizado mixto, en la que el polimerizado mixto puede ser fabricado mediante
- (i) carga previa de una dispersión acuosa de por lo menos un poliuretano, y a continuación
- 5 (ii) polimerización de una mezcla de monómeros con insaturación olefínica, en presencia del poliuretano de (i), en la que
- (a) se usa un iniciador soluble en agua,
- (b) la dosificación de los monómeros con insaturación ocurre de modo que en la solución de reacción, y durante la totalidad de la duración de la reacción, no se supera una concentración de 6,0 % en peso, referida a la cantidad total
- 10 de monómeros con insaturación olefínica, y
- (c) la mezcla de los monómeros con insaturación olefínica contiene por lo menos un monómero con varias insaturaciones olefínicas.
2. Dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque la dosificación de los monómeros con insaturación olefínica ocurre de modo que en la solución de reacción no se supera una concentración de 5,0 % en peso, referida a la totalidad de la cantidad de monómeros con insaturación olefínica, durante la totalidad de la
- 15 duración de la reacción.
3. Dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizada porque la dosificación de los monómeros con insaturación olefínica ocurre de modo que en la solución de reacción no se supera una concentración de 4,0 % en peso, referida a la totalidad de la cantidad de monómeros con insaturación olefínica, durante la totalidad de la
- 20 duración de la reacción.
4. Dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-3, caracterizada porque la mezcla de los monómeros con insaturación olefínica contiene de 0,1 a 6,0 % molar de monómeros con varias insaturaciones olefínicas.
5. Dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-4, caracterizada porque la mezcla de los
- 25 monómeros con insaturación olefínica contiene 0,1 a 2,0 % molar de monómeros con varias insaturaciones olefínicas.
6. Dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 4-5, caracterizada porque la mezcla de los monómeros con insaturación olefínica contiene de 0,1 a 6,0 % molar de alilmetacrilato y no contiene otros monómeros con varias insaturaciones olefínicas.
7. Dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-6, caracterizada porque la mezcla de los
- 30 monómeros con insaturación olefínica contiene de 0,1 a 2,0 % molar de alilmetacrilato y no contiene otros monómeros con varias insaturaciones olefínicas.
8. Dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-7, caracterizada porque la mezcla de
- 35 monómeros con insaturación olefínica contiene < 10,0 % en peso de monómeros vinilaromáticos, referida a la totalidad de la cantidad de monómeros con insaturación olefínica.
9. Dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-8, caracterizada porque la mezcla de monómeros con insaturación olefínica contiene < 5,0 % en peso de monómeros vinilaromáticos, referida a la totalidad de la cantidad de monómeros con insaturación olefínica.
10. Dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-9, caracterizada porque la mezcla de
- 40 monómeros con insaturación olefínica no contiene monómeros vinilaromáticos.
11. Dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-10, caracterizada porque la dispersión acuosa tiene una fracción de gel de 40 a 90 % en peso, referida a los sólidos de la dispersión.
12. Dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-11, en la que el polimerizado mixto contiene por lo menos
- 45 (A) un núcleo que tiene por lo menos un poliuretano y

(B) una concha que contiene por lo menos un polímero que fue obtenido mediante polimerización de monómeros con insaturación olefínica.

13. Uso de una dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-12 para la fabricación de lacas.

5 14. Laca base acuosa, caracterizada porque está presente una dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-12.

15. Procedimiento para la fabricación de un lacado de varias capas que da color y/o que da efecto, en el cual

(i) sobre un sustrato se aplica una laca base acuosa pigmentada,

(ii) a partir de la laca aplicada en la etapa (a) se forma una película de polímero,

(iii) sobre la capa de laca base así obtenida se aplica una laca clara y a continuación

10 (iv) se curan la capa de laca base junto con la capa de laca clara

caracterizado porque en la etapa (a) se usa una laca base acuosa pigmentada, en la que la laca base contiene una dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-12.

16. Uso de una laca base acuosa de acuerdo con la reivindicación 15 para el recubrimiento de carrocerías de automóviles y/o accesorios plásticos de carrocerías de automóviles.

15 17. Procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa, caracterizado por las etapas de preparación:

(i) carga previa de una dispersión acuosa de por lo menos un poliuretano, y a continuación

(ii) polimerización de una mezcla de monómeros con insaturación, en presencia del poliuretano de (i),

en el que

(a) se usa un iniciador soluble en agua,

20 (b) la dosificación de los monómeros con insaturación olefínica ocurre de modo que, durante la totalidad de la duración de la reacción, en la solución de reacción no se supera una concentración de 6,0 % en peso, referida a la totalidad de cantidad de monómeros con insaturación olefínica y

(c) la mezcla de los monómeros con insaturación olefínica contiene por lo menos un monómero con varias insaturaciones olefínicas.

25

Fig. 1:

**Comparación de las fotografías por microscopía de transmisión de electrones de películas de polímero no pigmentadas, que contienen polimerizados mixtos de poliuretano (PU) - poliacrilato (PAC) que tienen isopreno**

Polimerizado mixto de poliuretano (PU) - poliacrilato (PAC):

Copolímero de poli(met)acrilato contiene 15% molar de isopreno, con contraste de  $\text{OsO}_4$

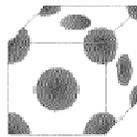
Ejemplo de preparación

D-A3

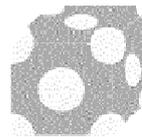
D-B3

Morfología idealizada de núcleo-concha

Poliuretano (claro)

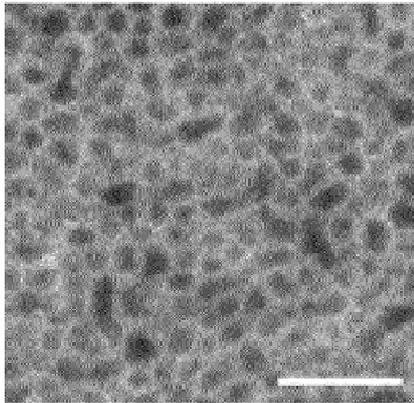


Poliacrilato (oscuro (con contraste))



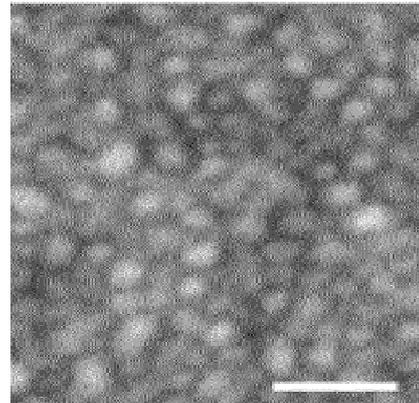
Microscopía de transmisión de electrones

Poliuretano (claro)



200nm

Poliacrilato (oscuro (con contraste))



200nm

Contraste de poliacrilato:  $\text{OsO}_4$

Fase continua

Poliuretano

Poliacrilato