



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 294 725**

51 Int. Cl.:
C09D 201/06 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)
C08L 101/06 (2006.01)
C08F 265/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05763956 .9**
86 Fecha de presentación : **10.06.2005**
87 Número de publicación de la solicitud: **1758961**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.03.2007**

54 Título: **Polímero en dispersión multifásico en base acuosa.**

30 Prioridad: **11.06.2004 EP 04076716**
12.07.2004 US 586725 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2008

73 Titular/es: **Nuplex Resins B.V.**
Synthesebaan 1
4612 RB Bergen op Zoom, NL

72 Inventor/es: **Mestach, Dirk Emiel Paula y**
Egmond, van, Robert

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

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

Polímero en dispersión multifásico en base acuosa.

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a un proceso para la producción de un polímero en dispersión multifásico en base acuosa que tiene grupos funcionales etilénicamente instaurados para entrecruzamiento. El entrecruzamiento puede suceder mediante un proceso por radicales libres bajo la influencia de luz visible o ultravioleta, bajo una radiación de haz de electrones, con iniciador térmico o por medio de auto oxidación. La invención se refiere además a un polímero en dispersión multifásico curable en base acuosa, a composiciones de recubrimiento que comprenden dicho polímero en dispersión, a un proceso para recubrir artículos y a los artículos recubiertos que se han recubierto con dicha composición de recubrimiento.

15 **Antecedentes de la invención**

Debido a las leyes cada vez más rigurosas respecto a los contenidos permisibles de compuestos orgánicos volátiles en recubrimientos, los esfuerzos principales se han hecho para minimizar el uso de cosolventes orgánicos en recubrimientos de base acuosa basados en aglutinantes acrílicos. Sin embargo, en recubrimientos en base acuosa que utilizan polímeros acrílicos como el aglutinante principal, la dureza final después del curado de una película de recubrimiento aplicada está limitada por la cantidad de cosolventes orgánicos en la formulación de recubrimiento. Para algunas aplicaciones de recubrimiento se requiere un mínimo de dureza, por ejemplo si es importante una resistencia a la rotura de bloque o resistencia a arañazos. La dureza del recubrimiento final se puede aumentar introduciendo un mecanismo de entrecruzamiento en el recubrimiento. Desde hace tiempo se conocen composiciones de recubrimiento que se entrecruzan bajo la influencia de radiación actínica. En la práctica industrial la radiación actínica utilizada es principalmente radiación ultravioleta (UV) o haz de electrones (EB). Para reducir la viscosidad suficientemente para permitir aplicar los recubrimientos en una superficie, las composiciones conocidas siempre contienen diluyentes de bajo peso molecular. Se sabe que estos diluyentes son irritantes o tóxicos, por lo tanto existe una necesidad clara de desarrollar aglutinantes que llevan agua que se pueden curar con radiación UV o EB y que no requieren diluyente pero que sin embargo tienen una viscosidad lo suficientemente baja para ser aplicados.

Las moléculas multifuncionales etilénicamente instauradas se pueden mezclar con polímeros en dispersión acuosa antes de la aplicación para dar una composición curable con UV para aumentar la densidad de entrecruzamiento del recubrimiento. Se encuentran problemas con estas composiciones de dos componentes curables con UV: Primero, las moléculas multifuncionales, tal como por ejemplo monómeros y oligómeros, pueden presentar problemas de seguridad, salud, y medio ambiente. Segundo, se encuentran problemas con la mezcla de moléculas multifuncionales con los polímeros en dispersión, incluyendo incompatibilidades de los dos componentes y la carga e ineficacia de los pasos adicionales. La molécula multifuncional puede tener que ser pre-emulsionada antes de que se pueda añadir al polímero en dispersión. Una pre-emulsificación inadecuada produce defectos en el recubrimiento final curado con UV.

La Patente de EE.UU. 4107013 divulga una pintura en dispersión acuosa curable con UV que contiene un polímero en dispersión y un agente entrecruzador de bajo peso molecular al 5-35% en donde el polímero en dispersión tiene una cubierta de monómeros difuncionales copolimerizados que contienen grupos alilo sin reaccionar.

La Patente de EE.UU. 4224850 divulga una composición de recubrimiento que lleva agua que contiene partículas de resina insaturadas, una emulsión de sal secante y solvente orgánico inmiscible con agua. La resina insaturada se forma a partir del 1-20% en peso de monómeros monoetilénicamente insaturados que tienen funcionalidad carboxilo o 1,2-epoxi, una parte de la cual ha reaccionado con funcionalidades 1,2-epoxi o carboxilo, respectivamente, para proporcionar sitios de instauración en las partículas de resina. La resina no se neutraliza antes de la funcionalización.

La Solicitud de Patente Europea EP 330246 divulga una dispersión acuosa curable formada mediante primero polimerizar un compuesto fosfato orgánico o fosfonato o mezclas de los mismos con un derivado de (met)acrilato u otro compuesto insaturado o un derivado de estireno y después añadir un monómero etilénicamente instaurado, que contiene epoxi.

La Patente de EE.UU. 4925893 divulga dispersiones de cloruro de vinilideno/cloruro de vinilo/acrilato de 2-etilhexilo auto-oxidativas y curables por radiación que tienen instauraciones residuales a través de la adición de una fracción de gel de al menos el 5% en peso formada a partir de un monómero multifuncional pronto en la polimerización y la adición de un compuesto multifuncional de baja reactividad, tal como ftalato de dialilo, tarde en la polimerización.

La Solicitud de Patente Europea EP 442653 divulga la preparación de polímeros que tienen funcionalidad. Se forma látex con funcionalidad amina haciendo reaccionar un polímero en dispersión con carboxilo funcional con azidinas. El látex con amina funcional se hace reaccionar entonces con un material que tiene un grupo carbonilo enólico y otro grupo funcional, por ejemplo metacrilato de 2-(acetoacetoxi)etilo para dar un polímero con metacrilato funcional.

Loutz *et al.* [Organic Coatings, Número 8, páginas 197-209 (1986)] divulga la preparación de un polímero en dispersión según una polimerización en núcleo-cubierta. El monómero difuncional está contenido en la pre-emulsión de la cubierta.

La solicitud de patente europea EP0602763 describe un polímero en dispersión multifásico a partir de un polímero de primera fase y un polímero de segunda fase que tienen funcionalización carbonilo β -insaturada que permite curar mediante radiación UV. La proporción en peso de dicho polímero de primera fase respecto a dicho polímero de segunda fase es desde alrededor de 20:80 hasta alrededor de 70:30. Los monómeros hidrofóbicos se prefieren para el polímero de primera fase. El polímero de segunda fase comprende entre alrededor del 30 y el 60% en peso de al menos un comonomero que contiene funcionalidad ácida. La funcionalidad ácida se neutraliza parcialmente con una base y se hace reaccionar con un epóxido monoetilénicamente insaturado. Preferiblemente, el polímero de primera fase contiene alrededor del 10% en peso, preferiblemente desde alrededor del 1% hasta alrededor del 5% en peso de un comonomero de entrecruzamiento (metacrilato de alilo). El problema asociado con esta vía de síntesis es el hecho de que la dispersión no es muy estable, produciendo partículas gruesas y una distribución de tamaño de partícula amplia. El polímero en dispersión resultante es difícil de filtrar y las películas moldeadas a partir suyo tienen una apariencia mate y arenosa. Debido a la aparición de la inestabilidad el máximo contenido en sólidos alcanzable de la dispersión final es menor de lo deseado, típicamente menor del 30% en peso. Sin estar limitado a la explicación se cree que en el proceso de la técnica anterior durante la síntesis del polímero de segunda fase con carboxilo funcional, se producirá una cantidad significativa de polimerización en fase acuosa. La polimerización en fase acuosa llevará a la formación de polímeros de alto peso molecular solubles en agua, no adsorbentes que pueden conducir a la aparición de inestabilidad en la dispersión que lleva a la floculación. Además, se encontró que el polímero de segunda etapa con carboxilo funcional se hinchará tras la adición de una base neutralizadora. Esto producirá un gran aumento en la viscosidad de la dispersión. Tras la reacción de los grupos carboxilo con el epóxido monoetilénicamente insaturados, el valor ácido del polímero de segunda fase disminuirá otra vez. Se ha determinado que esto lleva a una mayor desestabilización del polímero en dispersión.

El objeto de la invención es por lo tanto proporcionar un proceso para la producción de un polímero en dispersión que tiene buena estabilidad incluso con alto contenido de sólidos y tiene partículas finas en una distribución de tamaño de partícula relativamente estrecha.

Compendio de la invención

Según la invención se proporciona un proceso de fabricación de polímero en dispersión multifásico curable que lleva agua que comprende los pasos de:

- a. hacer una emulsión o solución acuosa de un polímero de primera fase que comprende monómeros funcionalizados con ácido carboxílico en una cantidad suficiente para hacer el polímero de primera fase soluble o dispersable en agua,
- b. neutralizar al menos parcialmente el polímero de primera fase con una base,
- c. formar un polímero en dispersión de dos fases añadiendo al polímero de primera fase al menos parcialmente neutralizado una mezcla de monómeros de segunda fase y polimerizar en emulsión dicha mezcla de monómeros de segunda fase a un polímero de segunda fase que es menos hidrofílico que el polímero de primera fase,
- d. hacer reaccionar con el polímero en dispersión de dos fases obtenido un compuesto bifuncional que comprende un grupo etilénicamente insaturado y un grupo reactivo hacia el ácido carboxílico en el polímero de dos fases.

Se determinó que el proceso según la invención da como resultado un polímero en dispersión mono-modal, de tamaño de partícula fino que produce películas lisas y brillantes. Se determinó además que en el método según la invención, debido al hecho de que el polímero de segunda fase se sintetiza en presencia cercana del polímero de primera fase parcialmente neutralizado, se producen injertos sustanciales. Esto produce un polímero en dispersión con una morfología de partícula que está mejor definida y donde se minimiza la presencia del polímero soluble en agua no adsorbente. Se determinó que al menos alrededor del 50% del polímero de primera fase en su mayor parte soluble en agua está unido permanentemente al polímero de segunda fase sustancialmente insoluble en agua. Cuando se utilizan las técnicas como polimerización por transferencia catalítica de cadena o por adición-fragmentación (reversible) para controlar el peso molecular del polímero de primera fase, el grado de unión puede ser significativamente mayor. El polímero soluble en agua puede estar permanentemente unido mediante entrelazado o mediante injerto químico a través de abstracción de protones. Esto se expresa en el grado de unión, definido como el porcentaje (relativo al total del polímero de primera fase) del polímero de primera fase que no se puede separar del polímero en dispersión de dos fases en una prueba de separación definida. En esta prueba la dispersión se diluye con agua desmineralizada hasta un contenido de sólidos del 15%. Después de equilibrar durante 16 horas se obtiene el sobrenadante mediante ultracentrifugación a 40,000 rpm (que corresponde a una fuerza de 1.8.105 g) durante una hora. El contenido de sólidos del sobrenadante se analiza secando a 110 grados C durante dos horas. Se puede calcular el grado de unión a partir del contenido de polímero de primera fase en el sobrenadante.

El contenido en sólidos del polímero en dispersión puede ser mayor del 35 o incluso del 40% en peso, mientras que todavía tiene una viscosidad que permite el fácil manejo del producto. La distribución del tamaño de partícula es mas estrecha y el tamaño de partícula puede estar por debajo de 400 nanómetros en contenidos de sólidos por encima

del 35 o incluso del 40% en peso. Cuando se aplica sobre un sustrato y se cura, por ejemplo con luz UV, se obtiene un recubrimiento con buenas propiedades estéticas y excelentes propiedades químicas de resistencia. Como alternativa para el curado con ultravioleta o con haz de electrones, el polímero se puede entrecruzar a través de auto-oxidación bajo influencia del oxígeno de la atmósfera y una sal secadora metálica adecuada.

Se determinó además que el aumento en la dureza König durante el curado de un recubrimiento basado en el polímero en dispersión según la invención es significativamente mejor que en la técnica anterior. La ventaja de tener un gran aumento en la dureza durante el curado es que es posible empezar con un polímero relativamente blando y no obstante acabar con una gran dureza después del curado. La ventaja de un polímero relativamente blando antes de curar es que la temperatura de formación de película es relativamente baja, que el recubrimiento tiene mejores propiedades de formación de película y/o que se necesitan menos o ningún solvente para alcanzar buenas propiedades de formación de película.

Descripción detallada de la invención

El polímero de primera fase

El polímero de primera fase está compuesto de una mezcla de monómeros de primera fase etilénicamente insaturados, que comprende preferiblemente ésteres de ácido acrílico o metacrílico tal como (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilatos de cicloalquilo, por ejemplo, (met)acrilato de isobornilo y (met)acrilato de ciclohexilo, o compuestos etilénicamente insaturados tal como estireno, por ejemplo, estireno normal o estirenos sustituidos, por ejemplo, α -metil con el estireno o t-butilestireno; viniltolueno; dienos tal como 1,3-butadieno o isopreno, o mezclas de los mismos. También se pueden utilizar en la composición de monómeros ésteres de vinilo, tal como acetato de vinilo, alcanato de vinilo o sus derivados o mezclas de los mismos. También se pueden utilizar nitrilos, tal como (met)acrilonitrilo, o haluros olefínicamente insaturados, tal como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, y fluoruro de vinilo. La composición de monómeros también contiene monómeros insaturados con funcionalidad carboxílica. Opcionalmente, los grupos ácido están latentes como, por ejemplo, en el anhídrido maleico, donde la funcionalidad ácida está presente en forma de un grupo anhídrido. Preferiblemente, se utilizan monómeros tales como ácido (met)acrílico. Otros posibles monómeros con ácido carboxílico funcional son ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido citracónico, o los anhídridos de los mismos.

La elección de la cantidad de monómeros funcionalizados con ácido carboxílico en el polímero de primera fase se hace en vista de la hidrofiliidad deseada para obtener solubilidad o dispersabilidad en agua y en vista de proporcionar grupos reactivos para la reacción posterior con el compuesto bifuncional. Se prefiere que el porcentaje en peso de los monómeros con grupos ácido carboxílico (latente) en el polímero de primera fase sea del 10 al 70% en peso, preferiblemente del 20% en peso al 60% en peso. El ácido acrílico o metacrílico son los monómeros con ácido carboxílico funcional preferidos.

Además de los monómeros que tienen funcionalidad ácido carboxílico también pueden estar presentes otros monómeros que tienen otra funcionalidad ácida aparte de la carboxílica en la composición de monómeros para mejorar la hidrofiliidad. Ejemplos de tales monómeros son ácido etilmetacrilato-2-sulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, ésteres de fosfato de monómeros con hidroxifuncional disponibles comercialmente bajo los nombres comerciales de ADD APT® PolySurf (ex ADD APT Chemicals AG), Sipomer® PAM (ex Rhodia), ácido vinilfosfónico, ácido estirenofosfónico. También pueden estar presentes en la composición de monómeros otros monómeros que tienen grupos funcionales adicionales aparte del ácido. Ejemplos de tales monómeros son monómeros con hidroxifuncional tal como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, (met)acrilamida y derivados de (met)acrilamida tal como (met)acrilamida de N-metilol o acrilamida de diacetona. También se pueden utilizar los aductos de monómeros con hidroxifuncional con etileno o propileno. Además, también monómeros que contienen un grupo metileno activado tal como (met)acrilato de acetoacetoxi-etilo o éster 2-metil-2-(3-oxo-butilamino)propilo del ácido 2-metil-acrílico. Se puede introducir hidrofiliidad adicional en el polímero de primera fase utilizando monómeros que contienen una cadena lateral no iónica, soluble en agua, tal como (met)acrilato de polietilenglicol, (met)acrilato de metoxipolietilenglicol. En caso de que el polímero de primera fase comprenda más grupos que aumentan la hidrofiliidad tal como grupos con ácido funcional o partes de cadena hidrofílica, la cantidad de monómeros funcionalizados con ácido carboxílico se puede elegir relativamente baja.

El peso molecular medio del primer polímero está preferiblemente entre 500 y 100.000, más preferiblemente entre 1000 y 50.000 g/mol. En la polimerización del polímero de primera fase se utilizan preferiblemente agentes de transferencia de cadena, tal como mercaptanos, para controlar el número de peso molecular medio del polímero. Los mercaptanos adecuados incluyen n-dodecil mercaptano, t-dodecil mercaptano, octil mercaptano, mercaptoetanol, ácido mercaptopropiónico, y ésteres del ácido mercaptopropiónico. Los mercaptanos tienen la ventaja de que son relativamente baratos. Otros agentes de transferencia de cadena que se pueden utilizar incluyen pero no están limitados a compuestos no mercaptanos tal como tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, alcohol bencílico y dímero de α metilestireno. También se pueden utilizar otros medios para controlar el peso molecular tal como transferencia catalítica de cadena, adición fragmentación (reversible), polimerización por radicales mediada por nitróxido y transferencia de yodo degenerativa. Con vista a obtener un mayor grado de unión del polímero de primera fase al polímero de segunda fase se utiliza preferiblemente un agente de transferencia de cadena de adición fragmentación.

La preparación del polímero de primera fase se puede llevar a cabo por medio de varias técnicas, tal como polimerización en solución, polimerización en masa o polimerización en emulsión. Preferiblemente se utiliza la técnica de polimerización en emulsión. Se da una descripción general del proceso de polimerización en emulsión en E.W. Duck en Encyclopedia of Polymer Science and Technology (John Wiley & Sons, Inc., 1966) Vol. 5, p. 801-859.

Los agentes emulsionantes que se pueden utilizar para la polimerización en emulsión del polímero de primera fase son, por ejemplo, emulsionantes aniónicos y/o no iónicos. Los emulsionantes aniónicos incluyen, pero no están limitados a, sulfato y sulfonato de alquiletoxilato, sulfato y sulfonato de alquilfenoletoxilato, sulfato y sulfonato alquilo, fosfatos de alquiletoxilato, fosfatos de alquilfenoletoxilato, fosfatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo, sulfosuccinatos y mezclas de los mismos. Los agentes tensoactivos no iónicos incluyen, pero no están limitados a, alcoholes poliéteres de alquilarilo, etoxilatos de alquilfenol, etoxilatos de alquilo, copolímeros en bloque de óxido de etileno, copolímeros en bloque de óxido de propileno, ésteres de ácidos grasos, sorbitano y óxido de polietileno, y mezclas de los mismos. Preferiblemente la cantidad de agente emulsionante utilizada está entre el 0.3 y el 2% en peso, basada en el peso de la cantidad total de monómeros. Más preferida es una cantidad de agente emulsionante del 0.3 al 1% en peso. Además de los tipos convencionales de agentes tensoactivos también se pueden utilizar moléculas de superficie activa que tienen un enlace etilénicamente insaturado que puede participar en una polimerización por radicales libres, los así llamados agentes tensoactivos reactivos, como emulsionantes únicos o en combinación con agentes tensoactivos convencionales. Agentes tensoactivos reactivos disponibles comercialmente son por ejemplo Maxemul 5010 (ex Uniqema), Trem LF-40 (ex Henkel) o Hitenol BC (ex Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.). Otros agentes tensoactivos reactivos incluyen hemi-ésteres de anhídrido maleico con alcoholes grasos tal como n-dodecilmaleato.

Si el primer polímero se prepara mediante polimerización en emulsión, la polimerización se puede iniciar con iniciadores formadores de radicales libres tal como persulfato alcalino y persulfato de amonio, iniciadores azoicos tal como azo-bis-isobutironitrilo o ácido 4,4'-azo-bis-cianovalérico, (hidro)peróxidos orgánicos o perésteres, tal como hidroperóxido de butilo terciario o perpivalato de butilo terciario. Los radicales se pueden formar, por ejemplo, calentando la mezcla de reacción o mediante el uso de un compuesto reductor, opcionalmente combinado con una sal metálica. Los compuestos reductores son por ejemplo piro-sulfito sódico, formaldehído sulfoxilato sódico, ácido ascórbico, y similares. Con frecuencia se utilizan trazas de sales metálicas para catalizar la descomposición del iniciador. La temperatura de la reacción está generalmente entre 20 y 95°C.

También se puede utilizar como polímero de primera fase polímeros con ácido carboxílico funcional disponibles comercialmente mientras que obedezcan los requerimientos de composición descritos anteriormente. Los polímeros de primera fase comerciales pueden estar en forma de sólidos o en forma de solución acuosa de sus sales. Ejemplos de tales polímeros se comercializan bajo los nombres comerciales de Morez (ex Rohm and Haas), Joncryl (ex Jonhson Polymer). Ejemplos de tales polímeros son Joncryl 678, Morez 101 y Morez 400 PLUS. Como polímero de primera fase también se pueden utilizar polímeros disponibles comercialmente que tienen un carboxílico latente. Un ejemplo de tal polímero se vende bajo el nombre comercial de SMA[®] (ex Atofina). Las resinas SMA[®] son copolímeros de estireno y anhídrido maleico donde la proporción estireno/anhídrido maleico es desde 1:1 hasta 4:1. Después de la neutralización y dilución con agua el grupo anhídrido se convierte en la sal de un ácido carboxílico.

Neutralización del polímero de primera fase (paso b)

El polímero de primera fase se neutraliza al menos parcialmente añadiendo una base para neutralizar los grupos ácidos el polímero de primera fase. Preferiblemente, el polímero de primera fase se neutraliza solo al nivel que se requiere para la solubilización o emulsión del mismo. Preferiblemente, el grado de neutralización es menor de 1 porque los grupos de ácido carboxílico libre no neutralizados reaccionan más fácilmente con el compuesto bifuncional, en particular el monómero con epóxido funcional preferido. El grado de neutralización se define como la proporción de grupos de sales carboxílicas respecto a la concentración inicial de grupos de ácido carboxílico. Con vista a la reactividad hacia el compuesto bifuncional, el grado de neutralización está preferiblemente por debajo de 0.8, más preferiblemente por debajo de 0.6, e incluso más preferiblemente por debajo de 0.4. Respecto a la solubilización o emulsificación deseada, el grado de neutralización es preferiblemente al menos de 0.2.

Para la neutralización del polímero de primera fase, se utiliza una base, preferiblemente se utiliza una base volátil, lo más preferiblemente amoniaco. Otras bases posibles son, por ejemplo, aminas volátiles, tal como amino metil propanol, dimetil etanolamina, o 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol, trietilamina o monoetanolamina. Opcionalmente, se puede utilizar una mezcla de diferentes bases volátiles. La ventaja de utilizar una base volátil es que después del secado y curado de la película los grupos de sal se vuelven a convertir en grupos de ácido carboxílico libre, comunicando al recubrimiento una mejor resistencia al agua.

El polímero de segunda fase (paso c)

El polímero de segunda fase se prepara copolimerizando en emulsión una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados en presencia del polímero de primera fase al menos parcialmente neutralizado. El polímero de segunda fase se caracteriza por el hecho de que es significativamente menos hidrofílico (o más hidrofóbico) que el polímero de primera fase. La hidrofiliidad se puede cuantificar en términos del valor ácido o de la concentración de monómeros con ácido funcional. Cuando tanto el polímero de primera como el de segunda fase contienen monómeros con ácido

carboxílico funcional el polímero de segunda fase comprende significativamente menos monómeros con ácido carboxílico funcional que el polímero de primera fase. Preferiblemente, el polímero de segunda fase comprende al menos el 10%, preferiblemente al menos el 20%, más preferiblemente al menos el 30% menos monómeros funcionalizados con ácido carboxílico. Esta diferencia también se puede expresar como una diferencia en el número ácido. La diferencia en el número ácido es preferiblemente de al menos 50 mg de KOH/g, más preferiblemente 100 mg de KOH/g y lo más preferiblemente de 200 mg de KOH/g. Cuando otros monómeros hidrofílicos están presentes en el polímero de primera o segunda fase, se requiere una diferencia significativa en el parámetro de solubilidad, según se ha definido por van Krevelen (Properties of Polymers, Elsevier Science Publishing Co, Nueva York, 1990). La diferencia en hidrofili-
 5 en el número ácido es preferiblemente de al menos 50 mg de KOH/g, más preferiblemente 100 mg de KOH/g y lo más preferiblemente de 200 mg de KOH/g. Cuando otros monómeros hidrofílicos están presentes en el polímero de primera o segunda fase, se requiere una diferencia significativa en el parámetro de solubilidad, según se ha definido por van Krevelen (Properties of Polymers, Elsevier Science Publishing Co, Nueva York, 1990). La diferencia en hidrofili-
 10 se requiere para obtener una morfología de partícula donde el polímero de primera fase permanece en la periferia de la partícula de polímero durante y después de la polimerización del polímero de segunda fase. En una forma de realización preferida, el polímero de primera fase comprende del 10 al 70% en peso de monómeros funcionalizados con ácido carboxílico y el polímero de segunda fase comprende menos del 10% en peso de monómeros con ácido carboxílico funcional.

15 Los monómeros utilizados en la síntesis del polímero de segunda fase se pueden seleccionar del mismo grupo que los utilizados en la síntesis del polímero de primera fase. Lo mismo aplica para los agentes tensoactivos, los agentes de transferencia de cadena y los sistemas de iniciación que se utilizan en la síntesis del polímero de segunda fase. La proporción entre el polímero de primera y de segunda fase es desde 80:20 hasta 20:80.

20 Se determinó que en un proceso según la invención comparado con los procesos según la técnica anterior que la morfología de las partículas está mejor definida produciendo un tamaño de partícula pequeño y una distribución de tamaño de partícula pequeña incluso con contenidos en sólidos elevados. Preferiblemente, el contenido en sólidos es de al menos el 30% en peso, preferiblemente de al menos el 35% en peso, más preferiblemente de al menos el 40% en peso y lo más preferiblemente de al menos el 45% en peso. El tamaño medio de partícula para un contenido en
 25 sólidos de al menos el 35% en peso está preferiblemente por debajo de 400, más preferiblemente por debajo de 350, incluso más preferiblemente por debajo de 300 y lo más preferiblemente por debajo de 250 nanómetros. Además, una cantidad significativamente mayor del polímero de primera fase está unido al polímero de segunda fase produciendo mejores propiedades en aplicaciones de recubrimiento. Preferiblemente, esta cantidad expresada en el grado de unión es al menos del 40%, más preferiblemente al menos del 50%, incluso más preferiblemente al menos del 60% y lo más
 30 preferiblemente al menos del 70%.

Se prefiere que la mezcla de monómeros utilizada en la polimerización de segunda fase contenga monómeros polifuncionales para comunicar un cierto contenido en gel al polímero de segunda fase. Crear un contenido en gel influencia positivamente las propiedades mecánicas de recubrimientos derivados del polímero en dispersión. Con monómeros polifuncionales se quiere decir una molécula que contiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados que pueden participar en una polimerización por radicales libres. Ejemplos no limitantes de tales monómeros polifuncionales son metacrilato de alilo, divinil benceno, cianurato de trialilo, 1,2,4-trivinil ciclohexano metilen-bis-acrilamida, metilen-bis-metacrilamida, metacrilato de vinilo, crotonato de vinilo, acrilato de vinilo, vinil acetileno, trivinil benceno, divinil acetileno, diviniletano, sulfuro de divinilo, éter de divinilo, divinilsulfona, cianamida de dialilo, etilenglicol divinil éter, ftalato de dialilo, divinil dimetil silano, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, itaconato de dialilo. Otros monómeros di o polifuncionales útiles son los productos de esterificación de alcoholes polihídricos con ácido (met)acrílico. Los ejemplos incluyen diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicoles, tal como por ejemplo diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol, diacrilato de propilenglicol y dimetacrilato de trietilenglicol; dimetacrilato de 1,3-glicerol, dimetacrilato de 1,1,1-trimetilolpropano; diacrilato de 1,1,1-trimetiloetano; trimetacrilato de pentaeritritol; triacrilato de 1,2,6-hexano; pentametacrilato de sorbitol. También se pueden utilizar como monómeros di o polifuncionales oligómeros con (met)acrilato funcional tal como epoxiacrilatos, acrilatos de uretano alifático y aromáticos, acrilatos de poliésteres, acrilatos de melamina, silicona y acrilatos acrílicos. Tales oligómeros están disponibles comercialmente bajo los nombres comerciales de Actilane (ex Akzo Nobel Resins), Ebecryl (ex UCB Surface Specialties) o Laromer (ex BASF).
 45 dimetacrilato de 1,1,1-trimetilolpropano; diacrilato de 1,1,1-trimetiloetano; trimetacrilato de pentaeritritol; triacrilato de 1,2,6-hexano; pentametacrilato de sorbitol. También se pueden utilizar como monómeros di o polifuncionales oligómeros con (met)acrilato funcional tal como epoxiacrilatos, acrilatos de uretano alifático y aromáticos, acrilatos de poliésteres, acrilatos de melamina, silicona y acrilatos acrílicos. Tales oligómeros están disponibles comercialmente bajo los nombres comerciales de Actilane (ex Akzo Nobel Resins), Ebecryl (ex UCB Surface Specialties) o Laromer (ex BASF).
 50 (ex BASF).

Después de que la polimerización de segunda fase se ha completado, se puede ajustar el pH añadiendo una base para mejorar la estabilidad coloidal de la dispersión. Preferiblemente la base es la misma que la utilizada en la neutralización del polímero de primera fase.

55 *Reacción con un compuesto bifuncional (paso d)*

En el paso d) del proceso el polímero en dispersión de dos fases reacciona con un compuesto bifuncional que tiene un grupo etilénicamente insaturado y un grupo reactivo hacia el ácido carboxílico del polímero de dos fases. El compuesto bifuncional también puede tener otros grupos funcionales reactivos. El polímero en dispersión multifásico reacciona preferiblemente con un monoepóxido etilénicamente insaturado, preferiblemente en presencia de un catalizador para la reacción epoxi-ácido. Los monoepóxidos etilénicamente insaturados adecuados incluyen: (met)acrilato de glicidilo, alil-glicidil-éter, cinnamatos de glicidilo, crotonatos de glicidilo, itaconatos de glicidilo, glicidil-norbornenil-éster, glicidil-norbornenil-éter y similares. La modificación se lleva a cabo en presencia de un catalizador
 60 adecuado para la reacción epoxi ácido carboxílico, preferiblemente un catalizador de transferencia de fase. Ejemplos de catalizadores de transferencia de fase que se pueden utilizar para la modificación son hidróxido de tetra n-butilamonio, hidróxido de metiltributilamonio o hidróxido de benciltributilamonio.

Opcionalmente, se pueden añadir a la dispersión agentes de entrecruzamiento secundarios que son reaccionan con grupos funcionales en el polímero de primera o segunda fase diferentes a los grupos etilénicamente insaturados, para obtener un sistema de un componente de curado dual. Un sistema de curado dual puede tener ventajas cuando se recubren sustratos tridimensionales, donde es difícil conseguir una irradiación homogénea con luz UV. El segundo mecanismo de entrecruzamiento proporcionará un resultado satisfactorio del recubrimiento también en aquellos lugares que no reciben suficiente radiación. Los sistemas de un componente de curado dual pueden por ejemplo tener la ventaja de disminuir el tiempo eficaz de curado. Por ejemplo, los artículos recubiertos curados mediante un primer curado de radiación rápido se pueden ya manejar mientras que el curado mediante los mecanismos secundarios de curado continúa para mejorar las propiedades mecánicas del recubrimiento.

En una forma de realización preferida de un sistema de un componente con cura dual, el polímero de primera fase y/o segunda fase comprende monómeros con carbonilo funcional y la dispersión comprende además entrecruzadores secundarios que reaccionan con los monómeros con carbonilo funcional dando como resultado un sistema de un componente estable. Ejemplos de tales entrecruzadores secundarios son compuestos con función hidracida, que generalmente contienen dos o más grupos hidracina hidracida o hidrazona. Ejemplos de tales compuestos son bishidrácidas de ácidos dicarboxílicos que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, tal como las bishidrácidas de ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico o los ácidos ftálicos isoméricos; bis-hidrácida de ácido carbónico, bis-semicarbácidas de alquilenol o cicloalquilenol, N,N'-diaminoguanidina, alquilenbishidrácidas tal como N,N'-diaminopiperazina, arilenbishidrácidas tal como fenilen- o naftilenbishidrácida, alquilenbissemicarbazidas, y bishidrácidas de dialdehídos y dicetonas. Tal sistema de un componente se curará en condiciones de secado a ambiente o forzadas.

Además, en una forma de realización donde los polímeros de primera o segunda fase comprenden funcionalmente hidroxilo, se puede utilizar entrecruzadores secundarios hacia la funcionalidad hidroxilo en el polímero y producir sistemas de un componente de curado dual que se entrecruzan a temperaturas de horneado elevadas de alrededor de 60-180°C en alrededor de 5-60 minutos, por ejemplo, un agente entrecruzador amino aldehído alquilado soluble en agua o dispersable en agua. Ejemplos de resinas de amino aldehídos son productos de condensación urea-aldehído, benzoguanamina aldehído, o melamina-aldehído, y similares. Típicamente, estos agentes entrecruzadores de curado son los productos de reacción de melamina o urea con formaldehído y varios alcoholes que contienen hasta e incluyen 4 átomos de carbono. Agentes de entrecruzamiento particularmente preferidos son resinas de melamina-formaldehído alquiladas. Particularmente deseadas son los productos de condensación melamina-formaldehído, tal como polimetoximetil melaminas y, preferiblemente, hexametoximetil melamina. Otros aglutinantes preferidos son polimetoxibutil melaminas, preferiblemente con un alto grado de butilación. Las resinas de melamina formaldehído alquiladas están disponibles comercialmente, por ejemplo de Solutia bajo el nombre comercial de Resimene™, de Akzo Nobel Resins bajo el nombre comercial de Setamine™, o de Cytec Industries bajo el nombre comercial de Cymel™. Otra clase de entrecruzadores adecuados son 1,3,5-triacina-2,4,6-triscarbamatos u oligómeros de los mismos. Un ejemplo adecuado es 2,4,6-tris(butoxicarbonilamino)-1,3,5-triacina, que está disponible de CYTEC Industries. Opcionalmente, se puede emplear un catalizador ácido, tal como el ácido paratolueno sulfónico, ácido dinonilnaftaleno disulfónico, ácido dinonilnaftaleno monosulfónico o ácido dodecilmenceno sulfónico, para aumentar la velocidad de curado de los agentes de curado amino aldehídos en la resina acrílica.

En otra forma de realización de esta invención se utiliza un sistema de dos componentes para curado a ambiente o forzado. En tal caso el entrecruzador puede ser un agente de entrecruzamiento de poliisocianato que se añade a la composición de polímero antes de la aplicación de la misma. Los ejemplos de poliisocianatos incluyen los biurets o ciclotrímeros de diisocianato de hexametileno, los biurets o ciclotrímeros de diisocianato de hexametileno (por ejemplo disponible de Bayer AG como Desmodur® N 100 y Desmodur® N 3390, respectivamente); diisocianato de isofozona (por ejemplo Vestanat® T 1890 de Creanova Inc.); diisocianato de 3,5,5'-trimetilhexametileno e isómeros del mismo; diisocianato de 4,4'-diclohexilmetano (Desmodur® W, ex Bayer AG); diisocianato de tolueno; diisocianato de 4,4'-difenilmetano; y diisocianato de tetrametilxilileno. Ejemplos adicionales incluyen productos de reacción de polioles (por ejemplo trimetilol propano) con un exceso de un diisocianato para formar poliuretanos con isocianato funcional.

Opcionalmente, también se pueden utilizar uretanos- poliésteres o uretanos acrílicos con poliisocianato funcional. Los isocianatos se pueden modificar con grupos hidrofílicos para facilitar la incorporación a agua. Ejemplos de grupos hidrofílicos incluyen óxido de polietileno. Un ejemplo disponible comercialmente de tal entrecruzador es Bayhydur® N 3100 de Bayer AG. Se pueden utilizar catalizadores que promueven el curado en las composiciones de recubrimiento de esta invención, como es típico en la técnica cuando se emplean entrecruzamiento o agentes de curado con isocianato. Los catalizadores preferidos son organometálicos, adecuadamente dilaurato de dibutilo estaño, octoato de zinc, diacetato de dibutilo estaño, naftenato de zinc, acetato de acetilo vanadio, y acetato de acetilo circonio, en una cantidad eficaz de curado, típicamente de alrededor del 0.1 al 2% en peso del aglutinante.

Los poliisocianatos pueden estar opcionalmente bloqueados. Ejemplos de agentes bloqueadores adecuados son materiales que desbloquean a altas temperaturas, por ejemplo, alcoholes alifáticos bajos, tal como metanol, oximas tal como metiletil cetona oxima, y lactamas tal como epsilon-caprolactama. Al contrario de los poliisocianatos no bloqueados, los isocianatos bloqueados se pueden utilizar para formar sistemas de un paquete estables. A temperaturas de 90-160°C la unión con el agente bloqueador se rompe, dando como resultado la regeneración de los grupos isocianato libres que reaccionarán con la composición del polímero.

Finalmente se pueden añadir entrecruzadores adicionales que pueden reaccionar con los grupos de ácido carboxílico residuales o con grupos ácidos que se reconvirtieron a la forma libre después de la evaporación de la base volátil. Ejemplos de tales entrecruzadores son poliaziridinas tal como XAMA-7® de Bayer o CX-100 de NeoResins, carbodii-
 5 (ex Osi Specialties) o 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano disponible comercialmente como DOW CORNING Z-6040® SILANE.

La invención se refiere además a un polímero en dispersión multifásico curable con base acuosa o a polvo derivado del mismo obtenible mediante el proceso según la invención. En particular la invención se refiere a un polímero en
 10 dispersión multifásico curable con base acuosa que comprende un polímero de primera fase con un peso molecular de entre 500 a 100.000 g/mol que comprende, preferiblemente del 10 al 70% en peso, monómeros con ácido carboxílico funcional, un polímero de segunda fase, que comprende preferiblemente menos del 10% en peso de monómeros con ácido carboxílico funcional, polimerizado en emulsión en presencia del polímero de primera fase, en donde el polímero de primera fase es hidrofílico y el polímero de segunda fase es menos hidrofílico que el polímero de primera fase y en
 15 donde un compuesto monoepóxido etilénicamente insaturado se hace reaccionar con al menos parte de la funcionalidad ácido carboxílico. El polímero en dispersión según la invención preferiblemente tiene un contenido en sólidos de al menos el 35% en peso y un tamaño medio de partícula de menos de 400 nanómetros y además preferiblemente tiene un grado de unión del polímero de primera fase al polímero de segunda fase de al menos el 40%.

Si así se desea con respecto al uso final, el polímero en dispersión acuosa de la presente invención puede contener además varios aditivos tal como dispersantes, lubricantes, agentes anti-espumantes, solventes, auxiliares de formación de película, plastificantes, agentes anticongelantes, ceras, conservantes, espesantes, etc.

El polímero en dispersión multifásico curable con base acuosa se puede utilizar en la producción de una composición de recubrimiento o para la preparación de un polímero en polvo curable. Para la fabricación de una composición de recubrimiento se añaden al polímero en dispersión los aditivos habituales según la invención como se ha descrito anteriormente. En un proceso para la fabricación de polímero en polvo curable el contenido sólido en el polímero en dispersión según la invención se separa del polímero en dispersión acuosa de la manera habitual.

El polímero en dispersión o la composición de recubrimiento según la invención se puede utilizar como un barniz transparente o puede contener pigmentos. Ejemplos de pigmentos adecuados para su uso son óxidos de metales, tales como dióxido de titanio u óxido de hierro, u otros pigmentos inorgánicos u orgánicos.

El polímero en dispersión o la composición de recubrimiento formulada puede contener opcionalmente un fotoiniciador ultravioleta para promover el curado con UV. El fotoiniciador se puede añadir a la composición desde alrededor del 0.2% en peso de no volátiles totales hasta alrededor del 2.0% en peso de no volátiles totales. Los fotoiniciadores útiles incluyen los comercializados bajo los nombres comerciales de Irgacure y Darocur (ex Ciba), Lucirin (ex BASF).

La composición de recubrimiento formulada se puede curar aplicando radiación después de que la mayoría o toda el agua se haya evaporado de la mezcla. La radiación útil incluye radiación ionizante, radiación de haz de electrones, radiación visible y ultravioleta. Las fuentes de radiación ultravioleta incluyen luz solar, lámpara de mercurio, arco eléctrico de carbono, lámpara de xenón y similares.

Opcionalmente, el polímero en dispersión o composición de recubrimiento formulada puede contener un iniciador térmico si el recubrimiento se va a curar mediante calor o una sal secadora metálica si el recubrimiento se va a curar mediante auto-oxidación. Los iniciadores térmicos útiles incluyen compuestos azoicos, peróxidos orgánicos y peróxidos inorgánicos, tal como persulfato amónico, persulfato potásico, peróxido de hidrógeno y similares. Los catalizadores útiles para la cura auto-oxidativa incluyen sales de cobalto, tal como acetato de cobalto, naftalenato de cobalto y similares. Otras sales que se pueden utilizar como secadores primarios o auxiliares se derivan de plomo, manganeso, circonio, calcio, litio, potasio y zinc. Opcionalmente se utilizan combinaciones de diferentes secadores.

Las formulaciones según la invención se pueden aplicar a un sustrato en cualquier manera deseada, por ejemplo, por medio de rotación, vaporización, cepillado, rociado, recubrimiento en flujo, baño, vaporización (electrostática), o recubrimiento mediante electroforesis. Los sustratos adecuados incluyen aquellos de madera, metal, papel, chapa de madera dura y blanda, hormigón, piedra, mampostería, vidrio, material cerámico, y material sintético. El curado se puede llevar a cabo a temperatura ambiente u, opcionalmente, a una temperatura elevada para reducir el tiempo necesario para evaporar el agua.

Se determinó que el aumento de la dureza König durante el curado de un recubrimiento basado en el polímero en dispersión según la invención es significativamente mejor que en la técnica anterior. Preferiblemente, el aumento en la dureza König es de al menos el 20%, preferiblemente de al menos el 30%, más preferiblemente de al menos el 35% y lo más preferiblemente de al menos el 40%.

Ejemplos

El proceso se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

ES 2 294 725 T3

Ejemplo 1A

Preparación de un polímero en dispersión multifásico con carboxilo funcional

5	A	Pre-carga	
		Dodecil sulfato sódico	5
		Agua desmineralizada	687.1
10	B	Semilla iniciadora	
		Agua desmineralizada	25
		Persulfato amónico	1
15	C	Pre-emulsión de primera fase	
		Dodecil sulfato sódico	15
		Agua desmineralizada	291.7
		Acrilato de n-butilo	244.2
20		Estireno	68.3
		Ácido metacrílico	312.5
		n-octil Mercaptano	14
25		Mercaptoetanol	7
	D	Iniciador de primera fase	
		Agua desmineralizada	166.7
30		Persulfato amónico	2.67
	E	Neutralización de la primera fase	
		Agua desmineralizada	127
35		Amoniac (25%)	50.6
	F	Mezcla de monómeros de la segunda fase	
		Acrilato de n-butilo	356.1
		Estireno	231.4
40		Ácido metacrílico	6.25
		Metacrilato de alilo	31.25
	G	Oxidante de segunda fase I	
45		Hidroperóxido de butilo terciario	2.08
		Agua desmineralizada	25
	H	Catalizador segunda fase I	
		Sulfato de hierro (II) heptahidrato	0.033
50		EDTA, disódico, dihidrato	0.042
		Agua desmineralizada	25
	I	Agente reductor de segunda fase I	
55		Ácido D-isoascórbico	2.92
		Agua desmineralizada	250
	J	Oxidante segunda fase II	
60		Hidroperóxido de butilo terciario	2.08
		Agua desmineralizada	25
	K	Catalizador de segunda fase II	
65		Sulfato de hierro (II) heptahidrato	0.033
		EDTA, disódico, dihidrato	0.042
		Agua desmineralizada	25

ES 2 294 725 T3

Se cargan el agua desmineralizada y el agente emulsionante dodecil sulfato sódico (parte A) en un reactor de vidrio de 3 litros con cámara de recubrimiento y se purga con nitrógeno (5 l/h). El contenido del reactor se calienta a 70°C. Se añaden al reactor 47.6 g de la mezcla de monómeros C y el contenido se calienta a 80°C. Cuando la temperatura ha alcanzado 80°C, se añade una solución de persulfato amónico B y el reactor se calienta a 85°C. Se introduce en el reactor el resto de la parte C durante un período de 60 minutos. Simultáneamente se añade la solución iniciadora D durante un período de 70 minutos. El reactor se mantiene a 85°C durante 30 minutos adicionales. Se retira una muestra del reactor y se determina el peso molecular por medio de cromatografía de filtración en gel (columna de lecho mezclado, THF-ácido acético como eluyente, Detector RI, estándar de poliestireno). Se determinó un valor para el peso molecular medio de 7540. Se añade una solución acuosa de amoníaco E durante un período de 30 minutos. Después de mantener el lote a 85°C durante 2 horas, el polímero en dispersión se enfría a 45°C. Se añade al reactor el 50% de la mezcla de monómeros de segunda fase F y se mezcla durante 30 minutos. Se añaden al reactor una solución de hidroperóxido de t-butilo en agua G y una solución del complejo Fe(II)-EDTA H. Se añade al reactor el 10% de la solución reductora I. Se da una reacción exotérmica que produce que aumente la temperatura hasta 55-60°C. La temperatura del reactor se mantiene a 55-60°C. Después de 15 minutos se añade el 40% de la solución reductora I durante un período de 30 minutos. El contenido del reactor se enfría a 50°C. Se añade el resto de la mezcla de monómeros F y se mezcla durante 20 minutos. Se añaden al reactor las soluciones J y K. Se añade al reactor el 10% de la solución reductora I. Se produce una reacción exotérmica. La temperatura del lote se mantiene e 60-65°C.

Después de una parada de 15 minutos se añade el resto de la solución I durante un período de 30 minutos. El lote se deja posreaccionar a 65°C durante 20 minutos.

El polímero en dispersión resultante tiene un contenido sólido (secado durante 1 hora a 125°C) del 43.4% y un pH de 5.4. El tamaño de partícula medido mediante un Zetasizer de Malvern fue de 211 nm. Se determinó que el valor ácido del polímero era de 151 mg de KOH/g.

Ejemplo 1B

Modificación de un polímero en dispersión con carboxilo funcional con un monoepóxido etilénicamente insaturado

A	Polímero en dispersión del ejemplo 1A	1200
B	Hidróxido de tetrabutil amonio al 40%	59.8
	Agua desmineralizada	221.8
C	Metacrilato de glicidilo	132.4
	2,6-ditert.butil-4-metilfenol	0.26

Se cargan 1200 gramos del polímero en dispersión del ejemplo A1 en un reactor de 3 litros con cámara de recubrimiento y se purga con aire (5 l/h). El contenido del reactor se calienta a 80°C. Se añade la solución B al contenido del reactor durante un período de 5 a 10 minutos. La mezcla C se añade entonces en alrededor de 10 minutos. La mezcla de reacción se mantiene a 80°C durante 2 horas. El contenido se enfría a 30°C y se filtra a través de una bolsa-filtro de 60 μ .

Después de la modificación el polímero en dispersión tiene un contenido sólido (secado durante 1 hora a 125°C) del 40.8% y un pH de 6.4. La viscosidad a 23°C es de 0.0176 mPa.s. El tamaño de partícula de la dispersión modificada es de 215 nm.

Después de la modificación el valor ácido del polímero ha caído a un valor de 52.1 mg de KOH/g. Una película moldeada a partir de esta dispersión tiene una apariencia lisa y brillante.

Experimento comparativo 2a según la patente de EE.UU. 5306744.- Preparación de un polímero en dispersión multifásico con carboxilo funcional

A	Pre-carga	
	Agua desmineralizada	635.1
	Lauril sulfato sódico	0.31
B	Semilla catalizadora	

ES 2 294 725 T3

	Agua desmineralizada	5.3
	Sulfato de hierro (II) heptahidrato	0.008
5	C	Semilla oxidante
	Persulfato amónico	0.23
	Agua desmineralizada	11.1
10	D	Semilla de agente reductor
	Bisulfito sódico	0.05
	Agua desmineralizada	11.1
15	E	Pre-emulsión de primera fase
	Agua desmineralizada	150.3
	Lauril sulfato sódico	6.44
20		Acrilato de n-butilo
		227.9
	Estireno	148.1
	Ácido metacrílico	4.0
25		Metacrilato de alilo
		20.0
	F	Pre-emulsión de segunda fase
	Agua desmineralizada	150.3
30		Lauril sulfato sódico
		6.44
	Acrilato de n-butilo	156.3
	Estireno	43.7
35		Ácido metacrílico
		200.0
	n-octil mercaptano	1.48
	G	Oxidante de primera y segunda fase
40		Persulfato amónico
		1.14
	Agua desmineralizada	84.4
	H	Agente reductor de primera y segunda fase
45		Bisulfito sódico
		84.4
	Agua desmineralizada	1.14
	I	Captador oxidante
50		Hidroperóxido de t-butilo
		2.2
	Agua desmineralizada	0.86
	J	Agente reductor captador
55		Formaldehído sulfoxilato sódico
		2.2
	Agua desmineralizada	0.40

Se cargan el agua desmineralizada y el lauril sulfato sódico (A) en un reactor de vidrio de 3 litros con cámara de recubrimiento y se purga con nitrógeno (5 l/h). El contenido del reactor se calienta a 60-63°C y se añade al reactor la solución acuosa de hierro (II) heptahidrato (B). Después de un período de espera de 5 minutos se añade al reactor el 4% de la pre-emulsión de monómeros E. Posteriormente se añaden las soluciones C y D.

Se dosifican en el reactor simultáneamente lo que queda de la pre-emulsión de monómeros E y el 45% de las soluciones G y H durante un período de 90 minutos. Después de 10 minutos se empieza la adición de la pre-emulsión de segunda fase F. F se dosifica en el reactor durante un período de 90 minutos. Simultáneamente se empieza la adición

ES 2 294 725 T3

del resto de las soluciones G y H. Estas soluciones se dosifican durante un período de 110 minutos. Después de que hayan terminado las adiciones, el lote se enfría a 55°C. Se añade al reactor la solución de peróxido I. Cinco minutos después de añadir I se añade la solución reductora J durante un período de 20 minutos. Después de terminar la adición, el contenido del reactor se mantiene a 55°C durante 20 minutos.

El contenido en sólidos de la dispersión (secado durante 1 hora a 125°C) se determinó que era del 35.6%. El pH era de 2.4. El tamaño de partícula de la dispersión era de 116 nm.

El valor ácido del polímero era de 166 mg de KOH/g.

Experimento comparativo 2b según la patente de EE.UU. 5306744.- Modificación de un polímero en dispersión con carboxilo funcional con un monoepóxido etilénicamente insaturado

A	Polímero en dispersión del ejemplo 2a	200
B	Hidróxido de tetrabutil amonio al 40%	11.2
	Agua desmineralizada	37.5
C	Metacrilato de glicidilo	24.7
	2,6-ditert.butil-4-metilfenol	0.05

Se cargan 200 gramos del polímero en dispersión del experimento comparativo 2a en un reactor de 3 litros con cámara de recubrimiento y se purga con aire (5 l/h). El contenido del reactor se calienta a 80°C. Se añade la solución B al contenido del reactor durante un período de 5 a 10 minutos. La mezcla C se añade entonces en alrededor de 10 minutos. La mezcla de reacción se mantiene a 80°C durante 4 horas. El contenido se enfría a 30°C y se filtra a través de una bolsa-filtro de 60 μ . Después de la modificación se obtiene un polímero en dispersión altamente viscoso. La dispersión tenía un contenido sólido (secado durante 1 hora a 125°C) del 33.8% y el pH fue 6.6. El tamaño de partícula se determinó que era de 480 nm. El valor ácido del polímero fue de 78.1 mg de KOH/g.

Cuando se moldeó una película a partir de esta dispersión tenía una apariencia mate y arenosa.

Ejemplos 3 a 10

Se hicieron varias dispersiones según el método explicado en el ejemplo 1A. Las composiciones de materia prima de las dispersiones se dan en la tabla 1

TABLA 1

		Ejemplo	3	4	5	6
A	Precarga					
		Dodecil sulfato sódico	5.15	5.15	5.15	5.15
		Agua desmineralizada	878.8	978.8	978.8	978.8
B	Semilla iniciadora					
		Agua desmineralizada	25	25	25	25
		Persulfato amónico	1	1	1	1
C	Mezcla de monómeros de primera fase					
		Acrilato de n-butilo	165.1	195.4	206.4	244.2
		Estireno	168.3	54.6	210.4	68.3
		Ácido metacrílico	166.6	250	208.4	312.5
		n-octil mercaptano	5.6	11.2	14	7
		Mercaptoetanol	2.8	5.6	7	3.5

ES 2 294 725 T3

D	Iniciador de primera fase					
		Agua desmineralizada	266.7	166.7	166.7	166.7
		Dodecil sulfato sódico	9.85	9.85	9.85	9.85
		Persulfato amónico	1.87	1.87	1.87	1.87
E	Neutralización de primera fase					
		Agua desmineralizada	154.9	154.9	154.9	154.9
		Amoniaco (25%)	27.3	40.5	33.7	50.6
F	Mezcla de monómeros de segunda fase					
		Acrilato de n-butilo	427.4	427.4	356.1	356.1
		Estireno	277.6	277.6	231.4	231.4
		Ácido metacrílico	7.42	7.42	6.25	6.25
		Metacrilato de alilo	37.5	37.5	31.25	31.25
G	Oxidante de segunda fase I					
		Hidroperóxido de butilo terciario	2.5	2.5	2.5	2.5
		Agua desmineralizada	25	25	25	25
H	Catalizador de segunda fase I					
		Sulfato de hierro (II) heptahidrato	0.033	0.033	0.033	0.033
		EDTA, disódico, dihidrato	0.042	0.042	0.042	0.042
		Agua desmineralizada	25	25	25	25
I	Agente reductor de segunda fase I					
		Ácido D-isoascórbico	3.5	3.5	3.5	3.5
		Agua desmineralizada	275	275	275	275
J	Oxidante de segunda fase II					
		Hidroperóxido de butilo terciario	2.5	2.5	2.5	2.5
		Agua desmineralizada	25	25	25	25

Las dispersiones obtenidas se modificaron después con metacrilato de glicidilo según se describe en el ejemplo 1B. Las composiciones de materia prima se dan en la tabla 2, las propiedades de la dispersión modificada en la tabla 2.

TABLA 2

Ejemplo	7	8	9	10
Dispersión del ejemplo 3	554	-	-	-
Dispersión del ejemplo 4	-	518.1	-	-
Dispersión del ejemplo 5	-	-	514.1	-
Dispersión del ejemplo 6	-	-	-	492.6
Hidróxido de tera-butil amonio (acuoso al 40%)	3	5.4	4.4	7
Agua desmineralizada	0	41.9	29.3	90
Metacrilato de glicidilo	21.3	43.6	31.9	59.8
2,6-ditert.butil-4-metilfenol	0.042	0.087	0.064	0.12

ES 2 294 725 T3

TABLA 3
Propiedades

Ejemplo	7	8	9	10
Número ácido del primer polímero (mg KOH/g)	217	326	217	326
Proporción polímero segunda fase a polímero primera fase	1.5	1.5	1	1
Contenido en sólidos	38.1	39.6	40.9	40.4
pH	6.5	6.4	6.8	6.6
Tamaño de partícula	173	293	111	297

A partir de la tabla 3 está claro que se puede alcanzar un contenido en sólidos alto así como un tamaño de partícula pequeño y que el tamaño de partícula se puede controlar en gran parte mediante el número ácido del polímero de primera fase y la proporción entre el polímero de segunda y de primera fase.

Ejemplos 11 a 15

Evaluación de pintura

Se formularon barnices transparentes con las dispersiones con curado por UV preparadas anteriormente.

Los recubrimientos se aplicaron mediante un recubridor de alambres EC-200 EZ Coater (ex Ichemco), un espesor de película seca de 50 micrómetros, sobre una hoja de PVC para suelos y sobre un panel de acero galvanizado y se secó a temperatura ambiente durante 20 minutos. Se determinó la dureza König de los recubrimientos libres de adhesión según DIN 53 157 a 23°C y una humedad relativa del 50%. Los recubrimientos se curaron entonces con UV a 15 m/min bajo una lámpara de Hg y Ga. Se determinó la dureza después del curado con UV y se calculó el aumento en dureza. También se examinó visualmente la apariencia del recubrimiento.

Ejemplo	11	12	13	14	15
Dispersión del ejemplo 1	30	-	-	-	-
Dispersión del ejemplo comp. 2	-	30	-	-	-
Dispersión del ejemplo 7	-	-	30	-	-
Dispersión del ejemplo 9	-	-	-	30	-
Dispersión del ejemplo 10	-	-	-	-	30
BYK 028	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
BYK 346	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
IRGACURE 500	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Apariencia	OK	NOK	OK	OK	OK
Dureza König antes del curado con UV	87	102	51	74	88
Dureza König después del curado con UV	125	116	94	108	116
Aumento en dureza	38	14	43	34	28

De estos resultados está claro que todos los aglutinantes según esta invención tienen una buena apariencia y un aumento en dureza superior después del curado con UV comparados con el ejemplo comparativo según el estado anterior de la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de un polímero en dispersión multifásico curable con base acuosa que comprende los pasos de;
 - a. hacer una emulsión o solución acuosa de un polímero de primera fase que comprende monómeros funcionalizados con ácido carboxílico en una cantidad suficiente para hacer el polímero de primera fase soluble o dispersable en agua,
 - b. neutralizar al menos parcialmente el polímero de primera fase con una base,
 - c. formar un polímero en dispersión de dos fases añadiendo al polímero en dispersión de primera fase al menos parcialmente neutralizado una mezcla de monómeros de segunda fase y polimerizar en emulsión dicha mezcla de monómeros de segunda fase a un polímero de segunda fase que es menos hidrofílico que el polímero de primera fase,
 - d. hacer reaccionar con el polímero en dispersión de dos fases un compuesto bifuncional que comprende un grupo etilénicamente insaturado y un grupo reactivo hacia el ácido carboxílico en el polímero de dos fases.
2. Un proceso según la reivindicación 1, en donde el polímero de primera fase comprende del 10-70% en peso de monómeros funcionalizados con ácido carboxílico y el polímero de segunda fase comprende menos del 10% en peso de monómeros funcionalizados con ácido carboxílico.
3. Un proceso según la reivindicación 1 ó 2, en donde la emulsión o solución del polímero de primera fase se prepara mediante polimerización en emulsión acuosa de una primera mezcla de monómeros que comprende monómeros funcionalizados con ácido carboxílico.
4. Un proceso según la reivindicación 3, en donde la cantidad de monómeros funcionalizados con ácido carboxílico en la primera mezcla de monómeros se elige en combinación con otros monómeros presentes en la primera mezcla de monómeros de modo que el polímero de primera fase resultante es soluble en agua.
5. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 4, en donde la primera mezcla de monómeros también comprende un agente de transferencia de cadena.
6. Un proceso según la reivindicación 5, en donde el agente de transferencia de cadena es un agente de transferencia de cadena de adición fragmentación.
7. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el número de peso molecular medio del polímero de primera fase está entre 500 y 100.000.
8. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el monómero funcionalizado con ácido carboxílico es un ácido (met)acrílico y el polímero de primera fase comprende además ésteres del ácido (met)acrílico.
9. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el grado de neutralización (definido como la proporción de grupos de sales carboxílicas respecto a la concentración inicial de grupos de ácido carboxílico) del polímero de primera fase en el paso (b) está entre 0.2 y 0.8.
10. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la base es una base volátil.
11. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde al menos el 50% del polímero de primera fase está unido al polímero de segunda fase.
12. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la mezcla de monómeros de segunda fase contiene un monómero polifuncional para comunicar un contenido en gel al polímero de segunda fase.
13. Un proceso según la reivindicación 12, en donde el monómero polifuncional comprende al menos 2 grupos etilénicamente insaturados.
14. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el compuesto bifuncional es un monoepóxido etilénicamente insaturado.
15. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde después del paso (d) de la preparación se añade un segundo agente de entrecruzamiento a la dispersión que es reactivo hacia los grupos funcionales diferentes a los compuestos etilénicamente insaturados utilizados en el paso (d).
16. Un proceso según la reivindicación 15, en donde el agente de entrecruzamiento secundario se elige del grupo de compuestos que comprende una función hidrácida, amino aldehídos alquilados, poliisocianatos o poliisocianatos bloqueados.

ES 2 294 725 T3

17. Un proceso para la producción de un polímero en polvo curable, en donde el producto de reacción del proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 se aísla del polímero en dispersión acuosa.

5 18. Un polímero en dispersión o en polvo multifásico curable con base acuosa obtenible mediante el proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.

10 19. Un polímero en dispersión multifásico curable con base acuosa que comprende un polímero de primera fase con un peso molecular de entre 500 y 100.000 g/mol que comprende monómeros con ácido carboxílico funcional, un polímero de segunda fase, polimerizado en emulsión en presencia del polímero de primera fase, en donde el polímero de primera fase es hidrofílico y el polímero de segunda fase es menos hidrofílico que el polímero de primera fase y en donde un compuesto monoepóxido etilénicamente insaturado se hace reaccionar con al menos parte de la funcionalidad ácido carboxílico.

15 20. Un polímero en dispersión según la reivindicación 19, en donde el polímero de primera fase comprende del 10 al 70% en peso de monómeros funcionalizados con ácido carboxílico y el polímero de segunda fase comprende menos del 10% de monómeros funcionalizados con ácido carboxílicos.

20 21. Un polímero en dispersión según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, que tiene un contenido de sólidos de al menos el 35% en peso y un tamaño de partícula medio de menos de 400 nanómetros.

22. Un polímero en dispersión según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, en donde el grado de unión del polímero de primera fase al polímero de segunda fase es al menos del 40%.

25 23. Un polímero en dispersión según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 22, que comprende además un catalizador que promueve el curado seleccionado del grupo de organometálicos, sales metálicas secadoras, preferiblemente sales de cobalto, para curado por auto-oxidación o iniciadores térmicos, preferiblemente compuestos azoicos, para curado por calor.

30 24. Una composición de recubrimiento que comprende un polímero en dispersión con base acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 23, que comprende además uno o más aditivos elegidos del grupo de dispersantes, lubricantes, agentes anti-espumantes, solventes, auxiliares de formación de película, plastificantes, agentes anticongelantes, ceras, conservantes, espesantes, pigmentos.

35 25. Un proceso para el recubrimiento de un artículo que comprende los pasos de;

- aplicar una película de un polímero en dispersión según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 23 o una composición de recubrimiento según la reivindicación 24 en la superficie del artículo,
- curar el polímero multifásico curable, después de evaporar al menos parte del agua, haciendo reaccionar los grupos etilénicamente insaturados,
- opcionalmente promover el curado aumentando la temperatura.

40 26. Un proceso según la reivindicación 25, en donde los grupos etilénicamente insaturados se hacen reaccionar mediante uno o más de los tratamientos elegidos de curado por UV, curado por haz de electrones, curado por iniciador térmico, o curado por auto-oxidación.

50 27. Un proceso según la reivindicación 25 ó 26, en donde el aumento en la dureza König de la película de recubrimiento después del curado es al menos del 20%.

55 28. Artículos recubiertos que comprenden un sustrato al menos parcialmente recubierto con un polímero en dispersión según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 23 o una composición de recubrimiento según la reivindicación 24.

60

65

70