



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 288 926**

51 Int. Cl.:
C09D 151/00 (2006.01)
C08F 285/00 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01907510 .0**
86 Fecha de presentación : **08.02.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1268692**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2003**

54 Título: **Lacas en aerosol acuosas.**

30 Prioridad: **03.03.2000 DE 100 10 417**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2008

73 Titular/es: **BASF Coatings AG.**
Glasuritstrasse 1
48165 Münster, DE

72 Inventor/es: **Rink, Heinz-Peter;**
Jung, Werner-Alfons;
Wilke, Guido;
Weber, Dieter y
Weintz, Hans-Joachim

74 Agente: **Gil Vega, Víctor**

ES 2 288 926 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

Lacas en aerosol acuosas.

5 La presente invención se refiere a nuevas lacas en aerosol acuosas. La presente invención se refiere a demás a la utilización de las nuevas lacas en aerosol acuosas para obtener revestimientos.

10 El lacado con aerosoles es una variante del lacado por pulverización, muy importante en especial en el campo del bricolaje. Mediante el lacado con aerosoles se aplican revestimientos protectores para maderas, lacas para edificios y lacas de reparación de automóviles, principalmente sobre objetos pequeños y pequeños defectos estéticos. Así, se pueden producir incluso sistemas de laca completos formados por diferentes imprimaciones, desde materiales de carga hasta lacas cubrientes monocapa o bicapa, incluyendo lacas de efecto metálico.

15 En este contexto normalmente se emplean lacas para aerosol (*sprays* de aerosol, lacas de aerosol) convencionales, esto es disueltas en disolventes orgánicos. Sin embargo, por motivos de protección medioambiental y seguridad laboral, los fabricantes y usuarios se esfuerzan por utilizar lacas en aerosol acuosas. Pero éstas imponen nuevos requisitos a los ligantes solubles o dispersables en agua con el fin de que las lacas en aerosol acuosas alcancen y superen el perfil de propiedades técnicas de aplicación de las lacas en aerosol convencionales, en particular en lo que respecta al secado rápido y a la estabilidad de almacenamiento.

20 El documento de patente europea EP 0 693 540 A2 da a conocer lacas en aerosol acuosas de secado rápido que producen revestimientos de alto brillo. Una desventaja de estas lacas en aerosol acuosas conocidas consiste en que las resinas de poliacrilato termoplásticas sólidas contenidas en las mismas primero han de disolverse parcialmente en alcoholes y después han de diluirse de nuevo con agua. Además, para lograr un alto brillo se han de añadir resinas de 25 poliacrilato solubles o dispersables en agua con un peso molecular promedio en masa de 20.000 a 200.000, un índice de acidez de 30 a 160 y una temperatura de transición vítrea de 30 a 140°C. Para lograr una estabilidad de almacenamiento suficiente se requieren contenidos en disolventes relativamente altos y/o utilizar emulsionantes de bajo peso molecular. Cuando las resinas de poliacrilato solubles o dispersables en agua se utilizan como únicos ligantes, se obtienen lacas en aerosol que producen revestimientos con un perfil de propiedades claramente inferior, lo que se demuestra en el 30 documento de patente europea EP 0 693 540 A2 en sus ensayos comparativos (a este respecto, véase principalmente la página 6, Tabla 5, en comparación con la página 7, Tabla 7).

35 El objetivo de la presente invención consiste en poner a disposición nuevas lacas en aerosol acuosas que ya no presenten las desventajas del estado actual de la técnica, sino que sean estables durante el almacenamiento sin necesidad de utilizar emulsionantes de bajo peso molecular y/o un alto contenido en disolventes y que produzcan revestimientos desde mates hasta de alto brillo.

40 En consecuencia, se descubrió la nueva laca en aerosol acuosa que contiene como mínimo un copolímero soluble o dispersable en agua de monómeros etilénicamente insaturados, la cual se puede preparar por copolimerización radical, iniciada por formadores de radicales termolábiles solubles en aceite, en como mínimo dos etapas, y como mínimo un disolvente orgánico, de

(A) al menos un monómero etilénicamente insaturado que contiene como mínimo un grupo funcional hidrófilo (a) que hace que el copolímero sea soluble o dispersable en agua, y

(B) al menos un monómero etilénicamente insaturado seleccionado de entre el grupo consistente en:

b1) alquil o cicloalquil ésteres de ácido (met)acrílico esencialmente libres de grupos ácido y de hasta 20 átomos de carbono en la parte alquilo,

50 b2) monómeros que portan como mínimo un grupo hidroxilo por molécula y que están esencialmente libres de grupos ácido,

55 b3) vinil ésteres de ácidos monocarboxílicos ramificados en posición α y de 5 a 18 átomos de carbono en su molécula,

60 b4) productos de reacción de los ácidos acrílico y/o (met)acrílico con el glicidil éster de un ácido monocarboxílico ramificado en posición α y de 5 a 18 átomos de carbono por molécula, o, en lugar de los productos de reacción, una cantidad equivalente de ácido acrílico y/o (met)acrílico, la cual, durante o después de la reacción de polimerización, se somete a reacción con el glicidil éster de un ácido monocarboxílico ramificado en posición α de 5 a 18 átomos de carbono,

b5) olefinas cíclicas y/o acíclicas,

65 b6) amidas de ácido (met)acrílico,

b7) monómeros con contenido en grupos epóxido,

b8) monómeros con contenido en grupos isocianato,

b9) hidrocarburos vinilaromáticos,

b10) nitrilos,

b11) haluros de vinilo, dihaluros de vinilideno, N-vinilamidas, vinil éteres, vinil ésteres,

b12) alil éteres, acetato de alilo, propionato de alilo, butirato de alilo,

b13) macromonómeros de polisiloxano que presentan un peso molecular promedio en número Mn de 1.000 a 40.000 y por término medio de 0,5 a 1,5 enlaces dobles etilénicamente insaturados por molécula, y

b14) monómeros vinílicos con contenido en acriloxisilano,

en la que, como mínimo en una etapa, el monómero (A) utilizado como tal o la mezcla de monómeros (A/B) utilizada como tal forma un polímero o un copolímero soluble o dispersable en agua.

En lo sucesivo, la nueva laca en aerosol se denominará "laca en aerosol según la invención".

En la descripción se indican otros objetos de la invención.

En vista del estado actual de la técnica resultó sorprendente y no previsible por los especialistas que el objetivo que servía de base a la presente invención se pudiera resolver mediante la utilización según la invención de un copolímero soluble o dispersable en agua de monómeros etilénicamente insaturados (A) y (B), preparado en un procedimiento multietapa, en las lacas en aerosol según la invención. En particular, resultó sorprendente que las lacas en aerosol según la invención también fueran estables al almacenamiento y generaran revestimientos desde mates hasta de alto brillo sin necesidad de utilizar emulsionantes de bajo peso molecular y/o un alto contenido en disolventes orgánicos.

El componente esencial de la invención en la laca en aerosol según la invención es el copolímero soluble o dispersable en agua de monómeros etilénicamente insaturados.

De acuerdo con la invención, el copolímero se prepara por copolimerización en al menos dos etapas. La cantidad máxima de etapas básicamente sólo está limitada por aspectos económicos. Los especialistas limitarán la cantidad de etapas al número necesario para lograr el efecto técnico según la invención, con el fin de no prolongar los tiempos de reacción sin obtener por ello ventajas adicionales dignas de mención. En general son suficientes cinco etapas para lograr las ventajas según la invención. Preferentemente se utilizan cuatro etapas y de forma especialmente preferente tres.

La copolimerización se inicia mediante formadores de radicales termolábiles solubles en aceites (iniciadores). Como ejemplos de iniciadores adecuados a utilizar según la invención se mencionan peróxidos de dialquilo como peróxido de di-terc-butilo, peróxido de di-terc-amilo o peróxido de dicumilo; hidroperóxidos como hidroperóxido de cumol o hidroperóxido de terc-butilo; perésteres como perbenzoato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, per-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, peroxineodecanoato de terc-butilo o per-2-etilhexanoato de terc-butilo; peróxidos de diacilo como peróxido de dibenzofilo; peroxodicarbonatos; azoiniciadores como azobisisobutironitrilo; o iniciadores disociadores de C-C como benzopinacol silil éter. También se pueden utilizar combinaciones de los iniciadores anteriormente descritos.

La cantidad de iniciador puede variar ampliamente y se rige por las necesidades de cada caso individual. De acuerdo con la invención, resulta ventajoso utilizar entre un 0,1 y un 20, preferentemente entre un 0,5 y un 18, en especial entre un 1,0 y un 17, de forma totalmente preferente entre un 1,5 y un 16 y en particular entre un 2 y un 15% en peso, en cada caso con respecto a la cantidad de iniciador y de monómeros (A) y (B).

De acuerdo con la invención, la copolimerización radical se lleva a cabo en como mínimo un disolvente orgánico. Preferentemente se utilizan disolventes orgánicos solubles o dispersables en agua. Como ejemplos de disolventes adecuados se mencionan: alcoholes de bajo peso molecular como etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol o terc-butanol; o éter-alcoholes de bajo peso molecular como etoxipropanol, metoxipropanol o propoxipropanol. Además, los disolventes orgánicos pueden contener pequeñas proporciones de alcoholes o éter-alcoholes de mayor punto de ebullición siempre que éstos no influyan negativamente en el secado de la laca en aerosol según la invención. Alcoholes de mayor punto de ebullición adecuados son, por ejemplo, dietiloctanodiol como 2,4-dietil-1,5-octanodiol.

Preferentemente, los disolventes orgánicos se utilizan en una cantidad tal que resulten soluciones de copolímero con un contenido en sólidos de entre el 50 y el 90, preferiblemente entre el 55 y el 85, de forma especialmente preferente entre el 60 y el 80 y en particular entre el 65 y el 75% en peso, en cada caso con respecto a la solución.

Los copolímeros a utilizar según la invención se preparan a partir de como mínimo un monómero etilénicamente insaturado (A) que contiene al menos y preferentemente un grupo funcional hidrófilo (a), que hace que el copolímero sea soluble o dispersable en agua.

En el marco de la presente invención, por la propiedad “hidrófila” se ha de entender la propiedad constitucional de una molécula o de un grupo funcional para penetrar en la fase acuosa o permanecer en ésta. Para más detalles, véase Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, “Hydrophilie”, “Hydrophobie”, páginas 294 y 295.

Como ejemplos de grupos funcionales (a) adecuados se mencionan: grupos funcionales (a1) que se pueden transformar en cationes mediante agentes de neutralización y/o de cuaternización, y/o grupos catiónicos; grupos funcionales (a2) que se pueden transformar en aniones mediante agentes de neutralización, y/o grupos aniónicos; o grupos (a3) hidrófilos no iónicos.

Grupos funcionales (a1) adecuados a utilizar según la invención que se pueden transformar en cationes mediante agentes de neutralización y/o de cuaternización son, por ejemplo, grupos amino primarios, secundarios o terciarios, grupos sulfuro secundarios o grupos fosfina terciarios, preferentemente grupos amino o grupos sulfuro secundarios, en particular grupos amino.

Grupos catiónicos (a1) adecuados a utilizar según la invención son, por ejemplo, grupos amonio primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios, grupos sulfonio terciarios o grupos fosfonio cuaternarios, preferentemente grupos amonio o grupos sulfonio terciarios, en particular grupos amonio.

Grupos funcionales (a2) adecuados a utilizar según la invención que se pueden transformar en aniones mediante agentes de neutralización son, por ejemplo, grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico, en particular grupos ácido carboxílico.

Grupos aniónicos (a2) adecuados a utilizar según la invención son, por ejemplo, grupos carboxilato, sulfonato o fosfonato, en particular grupos carboxilato.

Grupos no iónicos (a3) adecuados a utilizar según la invención son, por ejemplo, grupos poli(alquilen éter) como metoxi-, etoxi-, propiloxi- o butiloxi-poli(etilenglicol), -polipropilenglicol o -polipropileno-poli(etilenglicol), distribuidos estadísticamente o en bloque en los componentes monoméricos. Los grupos poli(alquilen éter) preferentemente presentan un grado de polimerización de 3,0 a 500.

Agentes de neutralización adecuados para grupos funcionales (a1) transformables en cationes son, por ejemplo, ácidos inorgánicos u orgánicos, por ejemplo ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido dimetilolpropiónico o ácido cítrico.

Agentes de neutralización adecuados para grupos funcionales (a2) transformables en aniones son, por ejemplo, amoníaco, sales amónicas, por ejemplo carbonato de amonio o bicarbonato de amonio, y también aminas, por ejemplo trimetilamina, trietilamina, tributilamina, dimetilaminilina, dietilaminilina, trifenilamina, dimetiletanolamina, dietiletanolamina, metildietiletanolamina, trietiletanolamina y similares. Preferentemente, como agente de neutralización se utiliza amoníaco.

La cantidad total utilizada de agente de neutralización se elige de tal modo que se neutralicen de 1 a 100 equivalentes, preferentemente de 50 a 90 equivalentes, de los grupos funcionales (a1) o (a2) del copolímero a utilizar según la invención. Preferiblemente se añaden a la solución de copolímero después de la copolimerización.

Se sobrentiende que los monómeros (A) que contienen grupos funcionales (a1) o (a2) se pueden utilizar junto con monómeros (A) que contienen grupos funcionales (a3). En cambio, la utilización conjunta de monómeros (A) con grupos funcionales (a1) y monómeros (A) con grupos funcionales (a2) resulta desventajosa en la mayoría de los casos, ya que aquí existe el riesgo de que precipiten complejos iónicos.

De entre los grupos funcionales (potenciales) iónicos (a1) y (a2) y los grupos funcionales no iónicos (a3) son ventajosos los grupos (a2) (potenciales) aniónicos, por lo que éstos se utilizan de forma especialmente preferente.

Como ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados (A) adecuados se mencionan: aminas etilénicamente insaturadas, por ejemplo acrilato de aminoetilo, acrilato de N-metilaminoetilo, acrilato de N,N-dimetilaminoetilo o acrilato de N,N-dietilaminoetilo, o sus correspondientes metacrilatos, N,N-dietilaminoestireno (todos sus isómeros), N,N-dietilamino-alfa-metilestireno todos sus isómeros), alilamina, crontonilamina, viniliden-bis(4-N,N-dimetilaminobenceno) o viniliden-bis(4-aminobenceno); ácidos etilénicamente insaturados como los ácidos acrílico, metacrílico, etacrílico, crotónico, maleico, fumárico, itacónico o alfa-metilvinilbenzoico (todos sus isómeros), ácidos sulfónicos o fosfónicos etilénicamente insaturados o sus ésteres parciales, por ejemplo ácido p-vinilbencenosulfónico o -fosfónico, o maleato de mono(met)acrililoiloxietilo, succinato de mono(met)acrililoiloxietilo o ftalato de mono(met)acrililoiloxietilo; o poli(alquilen éteres) etilénicamente insaturados como acrilato o metacrilato de metoxi-, etoxi-, propiloxi- o butiloxi-poli(etilenglicol), -polipropilenglicol o -polipropileno-poli(etilenglicol), presentando los grupos poli(alquilen éter) preferentemente un grado de polimerización de 3,0 a 500.

De acuerdo con la invención, los monómeros etilénicamente insaturados (A) se copolimerizan con como mínimo un monómero (B) que no contiene ningún grupo funcional (a).

Como ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados (B) adecuados a utilizar según la invención se mencionan:

- b1) Ésteres de ácido (met)acrílico esencialmente libres de grupos ácidos, por ejemplo alquil o cicloalquil ésteres de ácido (met)acrílico de hasta 20 átomos de carbono en la parte alquilo, en particular, por ejemplo, acrilato o metacrilato de metilo, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, hexilo, etilhexilo, estearilo y laurilo; ésteres cicloalifáticos de ácido (met)acrílico, en particular (met)acrilato de ciclohexilo, de isobornilo, de dicitopentadienilo, de octahidro-4,7-metano-1*H*-indenmetanol o de terc-butilciclohexilo. Éstos pueden contener cantidades menores de alquil o cicloalquil ésteres de un ácido (met)acrílico de funcionalidad superior, como di(met)acrilato de etilenglicol, de propilenglicol, de dietilenglicol, de dipropilenglicol, de butilenglicol, de 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, octahidro-4,7-metano-1*H*-indendimetanol o 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol; di(met)acrilato o tri(met)acrilato de trimetilolpropano; o di(met)acrilato, tri(met)acrilato o tetra(met)acrilato de pentaeritrita. En el marco de la presente invención, por la expresión “cantidades menores” de monómeros de funcionalidad superior se han de entender aquellas cantidades que no conducen a una reticulación o gelificación de los copolímeros.
- b2) Monómeros que portan como mínimo un grupo hidroxilo por molécula y que están esencialmente libres de grupos ácidos, por ejemplo hidroxialquil ésteres de ácido acrílico, de ácido metacrílico o de otro ácido carboxílico alfa,beta-olefínicamente insaturado, que se derivan de un alquilenglicol esterificado con el ácido o que se pueden obtener mediante la reacción de un ácido carboxílico alfa,beta-olefínicamente insaturado con un óxido de alquileo; en particular hidroxialquil ésteres de los ácidos acrílico, metacrílico, etacrílico o crotónico en los que el grupo hidroxialquilo contiene hasta 20 átomos de carbono, como acrilato, metacrilato, etacrilato o crotonato de 2-hidroxietilo, de 2-hidroxipropilo, de 3-hidroxipropilo, de 3-hidroxibutilo, de 4-hidroxibutilo; o hidroxicicloalquil ésteres, como monoacrilato, monometacrilato, monoetacrilato, monocrotonato, monomaleato, monofumarato o monoitaconato de 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, de octahidro-4,7-metano-1*H*-indendimetanol o de metilpropanodiol; o productos de reacción de ésteres cíclicos, por ejemplo épsilon-caprolactona, y estos hidroxialquil o hidroxicicloalquil ésteres; o alcoholes olefínicamente insaturados como alcohol alílico o polioles como monoalil o dialil trimetilolpropano éter o monoalil, dialil o trialil pentaeritrita éter (con respecto a estos monómeros (b2) de funcionalidad superior es aplicable correspondientemente lo indicado en relación con los monómeros (a1) de funcionalidad superior).
- b3) Vinil ésteres de ácidos monocarboxílicos ramificados en posición alfa de 5 a 18 átomos de carbono en su molécula. Los ácidos monocarboxílicos ramificados se pueden obtener por reacción de ácido fórmico o de monóxido de carbono y agua con olefinas, en presencia de un catalizador líquido muy ácido; las olefinas pueden ser productos de craqueo de hidrocarburos parafínicos, como fracciones de aceite mineral, y pueden contener olefinas acíclicas y/o cicloalifáticas, tanto ramificadas como de cadena lineal. En la reacción de estas olefinas con ácido fórmico o con monóxido de carbono y agua se forma una mezcla de ácidos carboxílicos en los que los grupos carboxilo están situados principalmente en un átomo de carbono cuaternario. Otras sustancias de partida olefínicas son, por ejemplo, trímero de propileno, tetrámero de propileno y diisobutileno. Sin embargo, los vinil ésteres (b3) también se pueden preparar de forma conocida en sí a partir de los ácidos, por ejemplo sometiendo a reacción el ácido con acetileno. Debido a su buena disponibilidad, de forma especialmente preferente se emplean vinil ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados de 9 a 11 átomos de C ramificados en el átomo de C alfa, pero principalmente ácidos Versatic® (véase Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, “Versatic®-Säuren”, páginas 605 y 606).
- b4) Productos de reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con el glicidil éster de un ácido monocarboxílico ramificado en posición alfa y de 5 a 18 átomos de C por molécula, principalmente un ácido Versatic®, o, en lugar del producto de reacción, una cantidad equivalente de ácido acrílico y/o metacrílico, el cual, durante o después de la reacción de polimerización, se somete a reacción con el glicidil éster de un ácido monocarboxílico ramificado en posición alfa de 5 a 18 átomos de C por molécula, principalmente un ácido Versatic®.
- b5) Olefinas cíclicas y/o acíclicas como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, ciclohexeno, ciclopenteno, norboneno, butadieno, isopreno, ciclopentadieno y/o dicitopentadieno.
- b6) Amidas de ácido (met)acrílico, como (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, N-propil(met)acrilamida, N,N-dipropil(met)acrilamida, N-butil(met)acrilamida, N,N-dibutil(met)acrilamida, N-ciclohexil(met)acrilamida, N,N-ciclohexilmetil(met)acrilamida y/o N-metilol(met)acrilamida, N,N-dimetilolmetacrilamida, N-metoximetil(met)acrilamida, N,N-di(metoximetil)(met)acrilamida, N-etoximetil(met)acrilamida y/o N,N-di(etoxietil)(met)acrilamida.
- b7) Monómeros con contenido en grupos epóxido como glicidil ésteres de los ácidos acrílico, metacrílico, etacrílico, crotónico, maleico, fumárico y/o itacónico.

b8) Monómeros con contenido en grupos isocianato como 1-(1-isocianato-1-metiletil)-3-(1-metiletenil)benzeno (TMI® de la firma CYTEC), isocianato de vinilo o isocianato de alilo.

b9) Hidrocarburos vinilaromáticos como estireno, alfa-alquilestirenos, en particular alfa-metilestireno, o viniltolueno.

b10) Nitrilos como acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo.

b11) Compuestos vinílicos, en particular dihaluros de vinilo y/o de vinilideno, por ejemplo cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, dicloruro de vinilideno o difluoruro de vinilideno; N-vinil amidas como vinil-N-metilformamida, N-vinilcaprolactama, 1-vinilimidazol o N-vinilpirrolidona; vinil éteres como etil vinil éter, n-propil vinil éter, isopropil vinil éter, n-butil vinil éter, isobutil vinil éter y/o ciclohexil vinil éter; y/o vinil ésteres como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, pivalato de vinilo y/o vinil ésteres del ácido 2-metil-2-etilheptanoico.

b12) Compuestos alílicos, en particular alil éteres, como alil metil, alil etil, alil propil o alil butil éteres, acetato, propionato y butirato de alilo.

b13) Macromonómeros de polisiloxano que presentan un peso molecular promedio en número Mn de 1.000 a 40.000 y, por término medio, entre 0,5 y 1,5 enlaces dobles etilénicamente insaturados por molécula; principalmente macromonómeros de polisiloxano que presentan un peso molecular promedio en número Mn de 2.000 a 20.000, en especial de 2.500 a 10.000 y en particular de 3.000 a 7.000 y, por término medio, entre 0,5 y 1,5 enlaces dobles etilénicamente insaturados por molécula, tal como se describen en los documentos DE 38 07 571 A1, páginas 5 a 7; DE 37 06 095 A1, columnas 3 a 7; EP 0 358 153 B1, páginas 3 a 6; US 4,754,014 A1, columnas 5 a 9; DE 44 21 823 A1; o en la solicitud de patente internacional WO 92/22615, desde la página 12, renglón 18, hasta la página 18, renglón 10. Y/o

b14) Monómeros vinílicos con contenido en criloxisilano que se pueden preparar mediante la reacción de silanos hidroxil funcionales con epiclorhidrina y reacción subsiguiente del producto de reacción con ácido (met)acrílico y/o con hidroxialquil y/o hidroxialcoalkil ésteres de ácido (met)acrílico (véanse los monómeros b2).

Los monómeros (b1), (b2) y (b3) son ventajosos según la invención y, en consecuencia, se utilizan de forma preferente.

De acuerdo con la invención, también resulta ventajoso elegir los monómeros (A) y (B) de tal modo que el perfil de propiedades del copolímero resultante esté básicamente determinado por los acrilatos y metacrilatos.

Para el copolímero a utilizar según la invención es esencial que, como mínimo en una etapa, preferentemente en una etapa, el monómero (A) utilizado en tal etapa, bien como tal o bien como mezcla de monómeros (A/B), forme un polímero o un copolímero soluble o dispersable en agua. Los especialistas pueden determinar fácilmente la proporción de los monómeros (A) y (B) en la mezcla monomérica que podría conducir a una solubilidad o dispersabilidad en agua, y también el contenido total de monómeros (A) que produce a la solubilidad o a la dispersabilidad en agua, en base a sus conocimientos técnicos generales y, en caso dado, recurriendo a sencillos ensayos orientativos. Para más detalles con respecto a los conocimientos técnicos generales, véase Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Wasserlacke" hasta "Wasserlöslichkeit", páginas 624 y 625.

Esta "etapa soluble en agua" constituye la primera o la última etapa de la copolimerización en como mínimo dos etapas. La variante preferente se rige por las necesidades de cada caso individual y se puede determinar en base a los conocimientos técnicos generales y en caso dado recurriendo a sencillos ensayos preliminares.

De acuerdo con la invención, resulta ventajoso si, como mínimo en una etapa, el monómero (A) o (B) utilizado en la misma, o la mezcla de monómeros (A/B) utilizada en la misma, forma un polímero o copolímero con una temperatura de transición vítrea, según Fox, de 30°C o inferior.

Como es sabido, la temperatura de transición vítrea de los copolímeros de acrilato viene determinada por el tipo y la cantidad de los monómeros utilizados. Los especialistas pueden llevar a cabo la selección de los monómeros recurriendo a la siguiente fórmula de Fox, con la que se pueden calcular de forma aproximada las temperaturas de transición vítrea:

$$1/T_g = \sum_{n=1}^{n=x} W_n / T_{g_n} ; \sum_n W_n = 1$$

Tg = Temperatura de transición vítrea de la resina de poliacrilato.

ES 2 288 926 T3

W_n = Proporción en peso del n -ésimo monómero.

T_{g_n} = Temperatura de transición vítrea del homopolímero del n -ésimo monómero.

5 x = Número de monómeros diferentes.

Se pueden obtener más ventajas cuando los monómeros (A) y (B) se eligen de tal modo que su suma teórica dé como resultado una temperatura de transición vítrea según Fox de 30°C o inferior.

10 El peso molecular de los copolímeros a utilizar según la invención puede variar ampliamente. Preferentemente presentan un peso molecular promedio en número de 5.000 a 100.000, preferiblemente de 6.000 a 50.000, en especial de 7.000 a 40.000, de forma totalmente preferente de 8.000 a 35.000 y en particular de 9.000 a 30.000 dalton. También se obtienen ventajas adicionales cuando el peso molecular promedio en masa oscila entre 10.000 y 500.000, preferentemente entre 11.000 y 300.000, en especial entre 12.000 y 200.000, de forma totalmente preferente entre 13.000 y
15 100.000 y en particular entre 14.000 y 80.000 dalton.

Además de los componentes anteriormente descritos, la solución orgánica en la que se lleva a cabo la copolimerización radical puede contener otras sustancias adecuadas.

20 Sustancias adecuadas son, por ejemplo, reguladores de peso molecular como mercaptoetanol, dodecilmercaptano, complejos de cobalto cuadrados-planos, compuestos captodativos o compuestos reguladores de acuerdo con el mecanismo de terminación de transferencia de iniciador, como tetraetiltiuram o el radical tetrametilpiperidinilo. Estos compuestos pueden estar presentes en la solución orgánica desde el principio o se pueden añadir a la misma en momentos y/o etapas determinadas de la copolimerización radical.

25 La solución orgánica puede contener además oligómeros y polímeros polymerizables y/o no polymerizables, solubles y/o insolubles en agua. En el marco de la presente invención, por oligómeros se entienden resinas que contienen como mínimo de 2 a 15 unidades monoméricas recurrentes en su molécula. En el marco de la presente invención, por polímeros se entienden resinas que contienen como mínimo 10 unidades monoméricas recurrentes en su molécula.
30 Para más detalles con respecto a estos términos, véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Oligomere", página 425.

Resinas adecuadas son, por ejemplo, (co)polímeros lineales y/o ramificados y/o formados a modo de peine, estructurados estadísticamente, de forma alterna y/o a modo de bloque, de monómeros etilénicamente insaturados, por
35 ejemplo de los anteriormente descritos, o resinas de poliadición y/o resinas de policondensación. Para más detalles con respecto a estos conceptos, véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, página 457, "Polyaddition" y "Polyadditionsharze (Polyaddukte)", y páginas 463 y 464 "Polykondensate", "Polykondensation" y "Polykondensationsharze".

40 Además, los copolímeros se pueden modificar con mono-, di- y/o poliisocianatos, ácidos mono-, di- y/o policarboxílicos y/o mono-, di- y/o poliepóxidos, durante y/o después de la copolimerización. Durante la modificación se ha de procurar que los copolímeros no pierdan su solubilidad o dispersabilidad en agua.

La copolimerización radical no presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que se puede
45 llevar a cabo en los dispositivos habituales y conocidos en este campo, en particular en recipientes de agitación, reactores de tubos, reactores de paletas o reactores de Taylor, y en caso dado también bajo presión, sobre todo cuando se utilizan temperaturas más altas y/o monómeros (A) y/o (B) volátiles, dimensionándose los reactores de Taylor de tal modo que se cumplan las condiciones de la corriente de Taylor a todo lo largo del reactor, incluso aunque la viscosidad cinemática del medio de reacción varíe mucho, en particular aumente, debido a la copolimerización.

50 El contenido del copolímero a utilizar según la invención en la laca en aerosol según la invención puede variar ampliamente y se rige por el uso previsto en cada caso y por el resto de los componentes incluidos en la laca. Preferentemente, dicho contenido oscila entre el 5,0 y el 70, preferiblemente entre el 6,0 y el 65, en especial entre el 7,0 y el 60, de forma totalmente preferente entre el 8,0 y el 55 y en particular entre el 9,0 y el 50% en peso, en cada caso
55 con respecto a la laca en aerosol según la invención.

La laca en aerosol según la invención contiene preferentemente agua y disolventes orgánicos en las cantidades conocidas en el estado actual de la técnica. Como ejemplo, véase el documento de patente europea EP 0 693 540 A2.

60 La laca en aerosol según la invención puede contener además los pigmentos habituales y conocidos. En Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, página 176: "Effektpigmente"; páginas 380 y 381: desde "Metalloxid-Glimmer-Pigmente" hasta "Metallpigmente"; páginas 180 y 181: desde "Eisenblau-Pigmente" hasta "Eisenoxidschwarz"; páginas 451 a 453: desde "Pigmente" hasta "Pigmentvolumenkonzentration"; página 563: "Thioindigo-Pigmente"; o página 567: "Titandioxid-Pigmente", se dan a conocer ejemplos de pigmentos adecuados.

65 Además, la laca en aerosol según la invención puede contener los aditivos para lacas acuosas habituales y conocidos. En Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, páginas 623 y 624: "Wasserlack-Additive", o en el documento de patente europea EP 0 693 540 A2, página 5, renglones 6 a 10, se dan a conocer

ejemplos de aditivos para lacas acuosas adecuados. Preferentemente se utilizan en las cantidades indicadas en dichos documentos.

La laca en aerosol según la invención se puede aplicar con los propelentes habituales y conocidos. Propelentes adecuados son, por ejemplo, líquidos de bajo punto de ebullición, como dimetil éteres, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos clorofluorados, hidrocarburos fluorados, pero principalmente dimetil éteres. También se pueden utilizar adicionalmente propelentes gaseosos como nitrógeno, dióxido de carbono o gas hilarante.

La laca en aerosol según la invención sirve para revestir sustratos imprimados y no imprimados.

Como sustratos entran en consideración todas las superficies lacables, por ejemplo metales, plásticos, madera, cerámica, piedra, material textil, materiales compuestos de fibras, cuero, vidrio, fibras de vidrio, lana de vidrio y lana mineral, materiales de construcción aglomerados con minerales y resina, como placas de yeso y cemento o tejas, y también elementos compuestos de estos materiales. Por consiguiente, la laca en aerosol según la invención también es adecuada para aplicaciones diferentes del lacado de automóviles. En este contexto entra en consideración principalmente para el lacado de muebles y el lacado industrial, incluyendo el “coil coating” (revestimiento de bobinas), “container coating” (revestimiento de contenedores), y la impregnación o revestimiento de componentes electrotécnicos. En el marco de los lacados industriales es adecuada para el lacado de prácticamente todos los elementos de uso privado o industrial, como radiadores, aparatos domésticos, piezas pequeñas de metal como tornillos y tuercas, tapacubos, llantas, embalajes o componentes electrotécnicos como devanados de motor o de transformador.

En caso de sustratos conductores eléctricos, se pueden emplear las imprimaciones producidas de forma habitual y conocida a partir de lacas de inmersión electroforética (ETL). Para ello entran en consideración lacas de inmersión electroforética tanto anódicas (ATL) como catódicas (CTL), pero principalmente CTL.

Con la laca en aerosol según la invención también se pueden lacar plásticos imprimados o no imprimados, por ejemplo ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM y UP (abreviaturas según DIN 7728T1). Evidentemente, los plásticos a lacar también pueden consistir en mezclas poliméricas, plásticos modificados o plásticos reforzados con fibras. También se pueden emplear los plásticos utilizados habitualmente en la construcción de vehículos, en particular en la de automóviles. En caso de superficies de sustrato no funcionalizadas y/o apolares, antes de ser revestidas éstas se pueden someter a un tratamiento previo de forma conocida, como plasma o llameado, o se pueden proveer de una hidroimprimación.

Gracias a sus propiedades técnicas ventajosas, también puede servir para el revestimiento de sustratos especialmente sensibles, como obras de arte o antigüedades.

También se pueden obtener ventajas especiales cuando la laca en aerosol se utiliza sobre superficies pequeñas, por ejemplo para reparaciones.

Los revestimientos según la invención producidos con la laca en aerosol según la invención se adhieren muy firmemente a los sustratos imprimados y no imprimados. Son duros, flexibles, resistentes a los disolventes, al agua y a las bases, y pueden ser desde mates hasta de alto brillo.

Ejemplo

Preparación de un copolímero a utilizar según la invención y de una laca en aerosol según la invención

En un reactor de acero de 4 l adecuado para la polimerización radical, equipado con agitador, condensador de reflujo y recipientes de alimentación, se cargan 583 partes en peso de propanol y se calientan a 95°C. A esta carga se le añade, de forma dosificada a lo largo de 5 minutos, una mezcla de 2,2 partes en peso de un iniciador radical comercial (Trigonox® 421) y 13 partes en peso de propanol.

Comenzando al mismo tiempo, en la primera etapa se añadieron uniformemente y de forma dosificada, por una parte, una mezcla de 83,2 partes en peso de ácido acrílico, 42 partes en peso de estireno y 290 partes en peso de acrilato de butilo, a lo largo de dos horas, y, por otra parte, un 3,5% de una mezcla de 181 partes en peso de Trigonox® 421 y 181 partes en peso de propanol, a lo largo de 30 minutos. A continuación, la mezcla de reacción resultante se calentó durante otros 20 minutos a 95°C bajo agitación.

En la segunda etapa, se añadieron a la mezcla de reacción, comenzando al mismo tiempo, por una parte, una mezcla de 86,2 partes en peso de estireno y 115 partes en peso de acrilato de butilo, a lo largo de dos horas, y, por otra parte, un 6,2% de la solución de iniciador anteriormente descrita, a lo largo de una hora. A continuación, la mezcla de reacción resultante se calentó durante otros 60 minutos a 95°C bajo agitación.

En la tercera etapa, se añadieron a la mezcla de reacción, comenzando al mismo tiempo, por una parte, una mezcla de 180 partes en peso de metacrilato de metilo, 315 partes en peso de estireno y 495 partes en peso de acrilato de butilo, a lo largo de cuatro horas, y, por otra parte, un 48,1% de la solución de iniciador anteriormente descrita, a lo

ES 2 288 926 T3

largo de cuatro horas. Por último se añadió uniformemente y de forma dosificada, a lo largo de dos horas, un 42,2% de la solución de iniciador. A continuación, la mezcla de reacción resultante se mantuvo a 95°C durante 1,5 horas más.

5 La solución de copolímero resultante presentaba un contenido en sólidos del 70,6% en peso (2 g pesada + 2 g xileno/una hora/130°C). El copolímero presentaba un peso molecular promedio en número de 15.981 y un peso molecular promedio en masa de 53.316, así como un índice de acidez de 41,8 mg KOH/g.

10 La solución de copolímero se ajustó a un contenido en sólidos del 37% en peso con 75,6 partes en peso de una disolución de amoníaco al 25 por ciento.

15 La solución de copolímero acuosa resultante era extraordinariamente adecuada para la producción de lacas en aerosol. Para ello, la solución se ajustó con agua a la viscosidad de pulverización deseada y se mezcló con dimetil éter como propelente en un pulverizador. La laca en aerosol demostró ser sumamente estable al almacenamiento sin necesidad de añadir emulsionantes de bajo peso molecular. La laca en aerosol se pulverizó sobre la superficie de placas de vidrio, con lo que se obtuvieron revestimientos de secado rápido, duros, adherentes, de alto brillo y resistentes a las bases.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Laca en aerosol acuosa que contiene como mínimo un copolímero soluble o dispersable en agua de monó-
 meros etilénicamente insaturados, que se puede preparar mediante copolimerización radical en como mínimo dos
 etapas y como mínimo en un disolvente orgánico, iniciada por formadores de radicales termolábiles solubles en aceite,
 de

(A) como mínimo un monómero etilénicamente insaturado que contiene al menos un grupo funcional hidrófilo
 (a) que hace que el copolímero sea soluble o dispersable en agua, y

(B) como mínimo un monómero etilénicamente insaturado seleccionado de entre el grupo consistente en:

b1) alquil o cicloalquil ésteres de ácido (met)acrílico esencialmente libres de grupos ácido y de hasta 20
 átomos de carbono en la parte alquilo,

b2) monómeros que portan como mínimo un grupo hidroxilo por molécula y que están esencialmente
 libres de grupos ácido,

b3) vinil ésteres de ácidos monocarboxílicos ramificados en posición α y de 5 a 18 átomos de carbono en
 su molécula,

b4) productos de reacción de los ácidos acrílico y/o (met)acrílico con el glicidil éster de un ácido mono-
 carboxílico ramificado en posición α y de 5 a 18 átomos de carbono por molécula, o, en lugar de los
 productos de reacción, una cantidad equivalente de ácido acrílico y/o (met)acrílico, la cual, durante
 o después de la reacción de polimerización, se somete a reacción con el glicidil éster de un ácido
 monocarboxílico ramificado en posición α de 5 a 18 átomos de carbono,

b5) olefinas cíclicas y/o acíclicas,

b6) amidas de ácido (met)acrílico,

b7) monómeros con contenido en grupos epóxido,

b8) monómeros con contenido en grupos isocianato,

b9) hidrocarburos vinilaromáticos,

b10) nitrilos,

b11) haluros de vinilo, dihaluros de vinilideno, N-vinilamidas, vinil éteres, vinil ésteres,

b12) allí éteres, acetato de alilo, propionato de alilo, butirato de alilo,

b13) macromonómeros de polisiloxano que presentan un peso molecular promedio en número M_n de 1.000
 a 40.000 y por término medio de 0,5 a 1,5 enlaces dobles etilénicamente insaturados por molécula,
 y

b14) monómeros vinílicos con contenido en acriloxisilano,

en la que, como mínimo en una etapa, el monómero (A) utilizado como tal o la mezcla de monómeros (A/B) utilizada
 como tal forma un polímero o un copolímero soluble o dispersable en agua.

2. Laca en aerosol acuosa según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el copolímero presenta un peso mo-
 lecular promedio en número de 5.000 a 100.000 dalton y un peso molecular promedio en masa de 10.000 a 500.000
 dalton.

3. Laca en aerosol acuosa según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada** porque la etapa en la que el monómero
 (A) utilizado como tal o la mezcla de monómeros (A/B) utilizada como tal forma un polímero o copolímero soluble o
 dispersable en agua constituye la primera o la última etapa de la copolimerización en como mínimo dos etapas.

4. Laca en aerosol acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque la copolimerización en
 varias etapas incluye hasta cinco etapas.

5. Laca en aerosol acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque, como mínimo en una
 etapa, el monómero (A) o (B) utilizado o la mezcla de monómeros (A/B) utilizada forma un polímero o copolímero
 con una temperatura de transición vítrea, según Fox, de 30°C o inferior.

ES 2 288 926 T3

6. Laca en aerosol acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque los monómeros (A) y (B) se eligen de tal modo que su suma teórica dé como resultado una temperatura de transición vítrea según Fox de 30°C o inferior.

7. Laca en aerosol acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque el monómero (A) contiene como grupo(s) funcional(es) (a)

(a1) grupos funcionales que se pueden transformar en cationes mediante agentes de neutralización y/o agentes de cuaternización, y/o grupos catiónicos;

o

(a2) grupos funcionales que se pueden transformar en aniones mediante agentes de neutralización, y/o grupos aniónicos;

y/o

(a3) grupos hidrófilos no iónicos.

8. Laca en aerosol acuosa según la reivindicación 7, **caracterizada** porque los grupos funcionales (a2) son grupos ácido carboxílico o grupos carboxilato, los grupos funcionales (a1) son grupos amino o grupos amonio y los grupos funcionales (a3) son grupos polialquilen éter.

9. Laca en aerosol acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada** porque los copolímeros se modifican con mono-, di- y/o poliisocianatos, con ácidos mono-, di- y/o policarboxílicos y/o con mono-, di- y/o poliepóxidos durante y/o después de la copolimerización.

10. Laca en aerosol acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada** porque contiene como mínimo un propelente.

11. Laca en aerosol acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada** porque contiene como mínimo un aditivo.