(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 346 714**

(51) Int. Cl.:
C09D 7/00 (2006.01)
C09D 133/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **07820282 .7**
(96) Fecha de presentación : **18.09.2007**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2066756**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **10.06.2009**

(54) Título: **Utilización de dispersiones de polímeros en materiales de revestimiento.**

(30) Prioridad: **20.09.2006 EP 06120935**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.10.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.10.2010

(73) Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es: **Roschmann, Konrad y**
Fischer, Gerhard

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Utilización de dispersiones de polímeros en materiales de revestimiento.

La presente invención comprende la utilización, en materiales de revestimiento, de dispersiones de polímeros que presentan partículas poliméricas con diferentes áreas de reticulación intraparticular.

La memoria DE 10 2004 047526 A1 describe dispersiones de polímeros con resistencia mejorada al agua de condensación, que contienen un emulsionante que presenta un grupo fosfato y un polímero reticulado.

Los polímeros de núcleo-envoltura se conocen ampliamente, por ejemplo, por las memorias EP 710680, WO 03/99949 o EP 736573.

En Polymer, 46 (2005) 1287 -1293 D. I. Lee describe la influencia de la reticulación en dispersiones de polímeros sobre la resistencia en húmedo. Se publica un polímero con un núcleo de butilacrilato, estireno, ácido acrílico y divinilbenceno y una envoltura de butilacrilato, estireno e isopropeniloxazolidinona. Dicho sistema requiere, sin embargo, como condiciones de polimerización, un pH de 8 - 9 y con ello sólo está limitado a ciertas condiciones de fabricación. No se describe una influencia sobre la resistencia al agua de condensación.

El objeto de la presente invención es presentar materiales de revestimiento que presenten una resistencia al agua de condensación (early water-spot resistance).

La resistencia al agua de condensación es la resistencia al agua de un barniz en estado no completamente endurecido (en un periodo de tiempo de 1 a 3 horas tras la aplicación a 20ºC y con 60% de humedad relativa del aire).

El objeto se logra gracias a la utilización, en materiales de revestimiento, de dispersiones de polímeros que contienen partículas poliméricas cuya densidad de reticulación se reduce desde dentro hacia fuera.

La reticulación de los polímeros es posible gracias a la formación de enlaces covalentes y/o no covalentes, por ejemplo, coordinativos, iónicos, físicos o de tipo salino. Se puede llevar a cabo de manera directa en la conformación de la macromolécula, a través de polimerización radical utilizando (adicionalmente) monómeros con dos o más funcionalidades polimerizables (copolimerización reticulante). Pero, aunque no sea la opción preferida, una reticulación también puede generarse mediante reacciones en (pre)polímeros que, en general, contienen grupos funcionales formados previamente. Estos pueden ser convertidos de modo autoreticulante, es decir, reaccionar entre sí, si se seleccionan condiciones adecuadas, o reticulantes con reactivos (reticulantes) adicionales bi o polifuncionales (de bajo peso molecular).

Se prefiere que ya durante la polimerización se adicione, al menos, un reticulante.

La densidad de reticulación se determina, en el marco de la presente memoria, a lo largo de la línea de unión imaginaria más corta, que se extiende desde el centro de gravedad másico de las partículas poliméricas considerada hasta su superficie.

El área interior, que, acorde a la invención, presenta una elevada densidad de reticulación, consiste en un área esférica alrededor del centro de gravedad másico de la partícula polimérica, que es el 20% del volumen total de la partícula polimérica. En el caso de una esfera ideal, esto sería 0,58 veces el radio total.

El área exterior, que, acorde a la invención, presenta una densidad de reticulación inferior a la del área interior, consiste en una envoltura que se extiende desde la superficie exterior de la partícula polimérica hacia dentro, que es el 20% del volumen total de la partícula polimérica. En el caso de una esfera ideal, esto sería una envoltura esférica que abarca desde el rango de 0,93 veces el radio total hasta la superficie exterior.

El modo de reducción de la densidad de reticulación desde el área interior hasta el área exterior puede seleccionarse libremente (ver más adelante).

En el caso de los polímeros a partir de los cuales pueden estar formadas las partículas poliméricas, se trata de polímeros formados, esencialmente, por compuestos insaturados etilénicamente, preferentemente, por compuestos que contienen uno o múltiples dobles enlaces C=C (monómeros).

La polimerización de dichos monómeros se lleva a cabo, generalmente, de modo aniónico, catiónico o radical, preferentemente, de modo radical.

La característica decisiva acorde a la invención es la densidad de reticulación de la partícula polimérica, que se reduce desde dentro hacia fuera. Esto puede ocurrir con frecuencia, pero no siempre, mediante una medición de las temperaturas de transición vítrea de las áreas interior y exterior.

Sin embargo, en el caso, por ejemplo, de diferencias relativamente reducidas de la densidad de reticulación, o en el caso de modificaciones graduales de la densidad de reticulación en el desarrollo del radio de la partícula polimérica,

en la práctica, la diferencia de las temperaturas de transición vítrea de las áreas interior y exterior puede ser demasiado reducida o poco clara.

En un modo de realización preferido, se diferencia el área interior del área exterior, al menos, en su temperatura de transición vítrea medida. Un cálculo de la temperatura de transición vítrea según métodos conocidos sobre la base de valores tabulados para determinados monómeros, por ejemplo, según Fox, no necesariamente arroja como resultado diferentes temperaturas de transición vítrea en las áreas, por ejemplo, si los reticulantes se utilizan como monómeros cuya influencia sobre la temperatura de transición vítrea no puede ser determinada matemáticamente.

La temperatura de transición vítrea T_g se determina, preferentemente, en la presenta memoria, acorde a la especificación ASTM D3418-03 mediante la calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC), preferentemente, con una tasa de calentamiento de 10ºC/min.

Preferentemente, la diferencia de las temperatura de transición vítrea ΔT_g entre las áreas interior y exterior es de hasta 20ºC, de modo preferido, hasta 15ºC, especialmente preferido, de hasta 10ºC y, especialmente, de hasta 5ºC. El área interior presenta una mayor temperatura de transición vítrea que el área exterior.

La temperatura de transición vítrea T_g de la fase con la T_g más baja, es decir, la fase blanda, es de, por ejemplo, al menos 0ºC, preferentemente, al menos, 10ºC, de modo preferido, al menos, 15ºC, de modo preferido, al menos, 20ºC y, especialmente, al menos 25ºC.

La temperatura de transición vítrea T_g de la fase con la T_g más elevada, es decir, la fase dura, es de, por ejemplo, hasta 70ºC, preferentemente, hasta 60ºC, de modo preferido, hasta 50ºC, de modo preferido, hasta 40ºC y, especialmente, hasta 35ºC.

En casos en los que la densidad de reticulación de las áreas interior y exterior de la partícula polimérica no se pueda determinar con una medición de la temperatura de transición vítrea, el procedimiento de elaboración determina la configuración en dos pasos, acorde a la invención: Para ello, en el procedimiento de elaboración se varía la incorporación de monómeros reticulantes durante la polimerización. El especialista conoce los métodos adecuados.

Esto se lleva a cabo, preferentemente, a través de la polimerización de, al menos, dos compuestos de monómeros con diferente proporción de monómero reticulante, por ejemplo, con un aumento de la proporción de monómero reticulante a medida que avanza la polimerización, con una reducción de la proporción de monómero reticulante a medida que avanza la polimerización, o con un aumento de la proporción de monómero reticulante a medida que avanza la polimerización, o con una variación en la cantidad de regulador durante la polimerización (ver más adelante). Como se ilustra con los ejemplos acordes a la invención, a menudo, pero no siempre, las composiciones de monómeros se polimerizan en el orden en que se lleva a cabo la adición. Sin embargo, el orden de la configuración de la fase polimérica también puede llevarse a cabo de manera contraria al orden de adición de los componentes del compuesto monómero. La conformación en sí de la fase polimérica depende del mecanismo del crecimiento de las partículas, es decir, de si la polimerización se lleva a cabo a través de un crecimiento volumétrico o de un crecimiento superficial.

Durante el procedimiento de elaboración, mediante la velocidad de las alimentaciones de las mezclas de monómeros a la reacción a menudo puede controlarse la polimerización: cuanto más lenta es la velocidad con la cual se agrega una mezcla de monómeros a una polimerización, mayor es la posibilidad de que la polimerización se lleve a cabo a través de un mecanismo de crecimiento de superficie. Si las mezclas de monómeros se agregan con mayor velocidad a la polimerización, es más probable que la polimerización se realice por un mecanismo de crecimiento en volumen. El especialista puede diferenciar ambos posibles mecanismos mediante una simple prueba y determinar, de este modo, el mecanismo que se lleva a cabo en la práctica para una composición de monómeros determinada.

El diámetro medio de dicha partícula polimérica en la dispersión (determinada acorde a ISO13321 con un aparato de medición de partículas de alto rendimiento (High Performance Particle Sizer) de la empresa Malvern, a 22ºC y una longitud de onda de 633 nm) en general es de, al menos, 50 nm, preferentemente, al menos, 70 nm, de modo preferido, al menos, 80 nm y de modo especialmente preferido, al menos, 100 nm. El diámetro medio en general puede ser de hasta 500 nm, preferentemente, de hasta 400 nm, de modo preferido, de hasta 350 nm, de modo especialmente preferido, de hasta 300 nm, especialmente, de hasta 250 nm y sobre todo, de hasta 200 nm.

En un modo de realización preferido de la presente invención, la fase de baja reticulación, que comprende el área exterior, comprende, en promedio, los 10 a 40 nm exteriores del diámetro total, de modo preferido, los 15 a 30 nm exteriores, y de modo especialmente preferido, aproximadamente los 20 nm exteriores del diámetro total de la partícula polimérica.

La fase interior, de mayor reticulación, y la fase exterior, de baja reticulación, en general, deben presentar una relación en volumen de 10:90 a 80:20, preferentemente, entre 10:90 y 70:30, de modo preferido, entre 15:85 y 60:40, de modo especialmente preferido, de 20:80 a 55:45 y, especialmente, de 30:70 a 50:50.

En un modo de realización preferido de la presente invención, en el caso de las partículas poliméricas se trata de partículas poliméricas de núcleo-envoltura.

Las partículas poliméricas están formadas, acorde a la invención, por, al menos, un núcleo, por ejemplo, 1 a 3, preferentemente, 1 a 2, de modo especialmente preferido, exactamente un núcleo, y, a menos, una envoltura, por ejemplo, 1 a 3, preferentemente, 1 a 2, de modo especialmente preferido, exactamente una envoltura.

En el caso de la fabricación de una partícula polimérica mediante polimerización en un cultivo, se incrementa la cantidad de fases poliméricas en la partícula polimérica en la fase que formaba el cultivo original.

De manera ideal, la envoltura exterior rodea completamente el núcleo que se encuentra debajo, pero en el marco de la presente invención es suficiente si la envoltura exterior rodea en gran parte la superficie del núcleo que se encuentra debajo, es decir, en, al menos, un 60%, preferentemente, en al menos, un 70%, de modo preferido en, al menos, 80%, de modo especialmente preferido en, al menos, 90% y, especialmente, en, al menos, 95%.

En un posible modo de ejecución, pueden obtenerse diferentes grados de reticulación de las áreas interior y exterior, manteniendo bastante constante la concentración de monómeros y reticulantes en la mezcla de reacción, pero variando la cantidad de reguladores (transferente en cadena, Chain Transfer Agent).

Gracias a la presencia de reguladores en una polimerización, a través de la ruptura de cadena y el inicio de una cadena a través del radical obtenido, en general, se reduce el peso molecular del polímero obtenido y en el caso de presencia de reticulantes, también se reduce la cantidad de puntos de reticulación (densidad de reticulación). Si durante el desarrollo de una polimerización se incrementa la concentración de reguladores, se reduce aún más la densidad de reticulación durante el proceso de polimerización.

Dichos reguladores del peso molecular son conocidos, se puede tratar, por ejemplo, de compuestos mercapto, por ejemplo, dodecilmercaptano terciario, α-metilestireno dímero, éster de ácido 2-etilhexil-tioglicólico (EHTG), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MTMO) o terpinoles. Los reguladores del peso molecular son conocidos y se describen, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie (Métodos de química orgánica), tomo. XIV/1, pág. 297 y siguientes, 1961, Stuttgart.

La diferencia entre los grados de reticulación de las áreas interior y exterior puede obtenerse, preferentemente, mediante diferentes composiciones de los polímeros en el área interior y exterior en lo que respecta a los reticulantes. En el marco de la presente memoria, se consideran reticulantes los monómeros de, al menos, dos dobles enlaces C=C que reaccionan en las condiciones de polimerización seleccionadas.

La incorporación de reticulantes conduce a una reticulación de la fase polimérica en la cual se incorporan los reticulantes por polimerización.

En un modo de realización preferido de la presente invención, la fase polimérica, que forma la envoltura exterior, presenta una proporción inferior de reticulantes en forma polimerizada que la fase polimérica que se encuentra debajo. De modo especialmente preferido, la cantidad de reticulante en forma polimerizada, de la fase polimérica, se reduce desde dentro hacia fuera, en una gradiente.

La gradiente puede ser lineal o no lineal, por ejemplo, exponencial, en uno o múltiples pasos, reduciéndose desde dentro hacia fuera, preferentemente, de manera escalonada.

Cada fase polimérica individual de la partícula polimérica puede estar conformada por:

a) 60 a 99,99% en peso, preferentemente, 75 a 99,95% en peso, de modo especialmente preferido, 85 a 99,8% en peso de, al menos, un monómero principal,

b) 0 a 40% en peso, preferentemente, 0 a 25% en peso, de modo especialmente preferido, 0 a 15% en peso de, al menos, un monómero copolimerizable, y

c) 0,01 a 3% en peso, preferentemente, 0,05 a 1, de modo especialmente preferido, 0,2 a 0,25% en peso de, al menos, un reticulante,

con la indicación de que la suma siempre sea de 100% en peso.

Los monómeros principales a) contienen exactamente un grupo polimerizable radical y, preferentemente, ningún otro grupo funcional y está seleccionado entre el conjunto formado por alquil(met)acrilatos C_1 a C_{20}, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, sustancias vinilaromáticas con hasta 20 átomos de C, nitrilos insaturados etilénicamente, halogenuros de vinilo, con hasta 10 átomos de C, éteres de vinilo de alcoholes de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C o mezclas de dichos monómeros.

Ejemplos de alquiléster de ácido (met)acrílico son metiléster de ácido (met)acrílico, etiléster de ácido (met)acrílico, n-propiléster de ácido (met)acrílico, n-butiléster de ácido (met)acrílico, iso-butiléster de ácido (met)acrílico, sec.-butiléster de ácido (met)acrílico, n-pentiléster de ácido (met)acrílico, isopentiléster de ácido (met)acrílico, 2-metilbutiléster de ácido (met)acrílico, amiléster de ácido (met)acrílico, n-hexiléster de ácido (met)acrílico, 2-etil-butiléster de ácido (met)acrílico, pentiléster de ácido (met)acrílico, n-heptiléster de ácido (met)acrílico, n-octiléster de

ácido (met)acrílico, 2-etilhexiléster de ácido (met)acrílico, 2-propilheptiléster de ácido (met)acrílico, n-deciléster de ácido (met)acrílico, undeciléster de ácido (met)acrílico y n-dodeciléster de ácido (met)acrílico.

Se prefieren, entre ellos, el alquiléster de ácido (met)acrílico de un radical alquilo C_1-C_{10}, especialmente, metilmetactilato, metilactilato, n-butilacrilato, n-hexilacrilato, n-octilacrilato, etilacrilato y 2-etilhexilacrilato.

También son adecuadas, especialmente, las mezclas de alquiléster de ácido (met)acrílico.

Los ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C son, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster de vinilo de ácido versático y acetato de vinilo.

Como compuestos vinilaromáticos se pueden utilizar viniltolueno, vinilnaftalina, α- y p-metilestireno, α-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y, preferentemente, estireno.

Ejemplos de nitrilos insaturados etilénicamente son el dinitrilo de ácido fumárico, el acrilnitrilo y el metacrilnitrilo.

Los halogenuros de vinilo son compuestos insaturados etilénicamente, sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

Como éteres de vinilo cabe mencionar, por ejemplo, éter de vinilo de metilo, éter de vinilo de etilo, éter de vinilo de n-propilo, éter de vinilo de iso-propilo, éter de vinilo de n-butilo, éter de vinilo de sec-butilo, éter de vinilo de isobutilo, éter de vinilo de terc-butilo y éter de vinilo de n-octilo. Se prefiere el éter de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de C.

Como hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C podemos mencionar, a modo de ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, iso-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, ciclopenteno, ciclohexeno, ciclododecano, butadieno, isopreno y cloropreno.

Como monómeros (a) se utilizan, preferentemente, los alquil(met)acrilatos, preferentemente, acrilatos y metacrilatos de (alquilo C_2 a C_{10}) y las sustancias vinilaromáticas, así como mezclas de dichos compuestos.

Se prefieren especialmente los monómeros (a) seleccionados entre el conjunto conformado por metilmetactilato, n-butilacrilato, n-hexilacrilato, octilacrilato y 2-etilhexilacrilato y estireno, así como las mezclas de dichos monómeros.

Otros monómeros copolimerizables b) son otros monómeros con exactamente un grupo polimerizable radicalmente de los mencionados en (a), preferentemente, aquellos que además de los dobles enlaces de polimerización radical presenta, al menos, uno, preferentemente, 1 a 3, de modo especialmente preferido, de 1 a 2 y, especialmente, exactamente un grupo funcional adicional, seleccionado entre el conjunto conformado por grupos hidroxi, grupos amino primarios, secundarios, terciarios y cuaternarios, grupos amida de ácidos carboxílicos y grupos carboxilo, así como grupos sulfato, sulfonato, fosfato, fosfonato o de reacción aldehídica y de modo menos preferido, grupos epoxi, isocianato, hidroximetilo, metoximetilo o sililoxi.

Los monómeros (b) son, especialmente, (met)acrilatos con otros las grupo alquilo C_1-C_{20}, por ejemplo, alcoxialquilacrilatos, cicloalquilacrilatos o hidroxialquil(met)acrilatos C_1-C_{10}, (met)acrilamida, ácidos insaturados etilénicamente o anhídrido de ácidos, especialmente, especialmente, ácidos carboxílicos, como ácido (met)acrílico, ácido crotónico o ácido dicarboxílicos, por ejemplo, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico.

Ácido (met)acrílico significa, en esta descripción, ácido metacrílico y ácido acrílico.

Alcoxialquil(met)acrilatos son, por ejemplo, 2-metoxietiléster de ácido (met)acrílico, 2-etoxietiléster de ácido (met)acrílico, 4-metoxibutiléster de ácido (met)acrílico y 2-(2'-metoxietoxi)etiléster de ácido (met)acrílico.

Ejemplos de monómeros (b) con grupos carboxilo son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, mono-isopropiléster de ácido fumárico, mono-n-hexiléster de ácido fumárico, amidas de ácido fumárico, nitrilo de ácido fumárico, ácido crotónico, ácido itacónico, semiésteres de ácido itacónico, anhídrido de ácido itacónico, ácido citracónico, semiésteres de ácido citracónico, anhídrido de ácido citracónico, ácido succínico, ácido maleico, monometiléster de ácido maleico, monobutiléster de ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido dimetilacrílico, ácido etacrílico, ácido metilenmalónico, ácido mesacónico, ácido alilacético y ácido vinilacético.

Hidroxialquil(met)acrilatos son, por ejemplo, formal de ácido (met)acrílico, hidroximetiléster de ácido (met)acrílico, 2-hidroxietiléster de ácido (met)acrílico, 2-hidroxipropiléster de ácido (met)acrílico, 3-hidroxipropiléster de ácido (met)acrílico y 4-hidroxibutiléster de ácido (met)acrílico, además son posibles 4-hidroxibutilviniléter y amida de ácido n-metilolmaleico.

Otros ejemplos de monómeros (b) con diferentes grupos funcionales son éster glicidilo benzofenona de ácido (met) acrílico, éster glicidilo de ácido (met)acrílico, éster glicidilo de ácido crotónico, 2-sulfoetiléster de ácido (met)acrílico, vinilsulfonato de sodio, (met)acrilamida, amida de ácido fumárico, amida de ácido maleico, diamida de ácido maleico,

N-metilol(met)acrilamida, ureido(met)acrilato, vinilsuccinimida, vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, N-vinilpirrolidona, N-vinilpiperidona, N-vinilcaprolactamo, tetraaliloxietano, dialilftalato, dialilsuccinato, tetraaliletano, tetraliloxisilano, alilglicidiléter, trialilcianurato, trialilisocianurato, diceteno, metilvinilcetona, 2'-(acetilacetoxi) etil metacrilato, ácido metacrílico 2'-(2"-oxo-imidazolidin-1"-il)-etil éster (ureido etil metacrilato).

Los monómeros auxiliares preferidos son ácido metacrílico, ácido acrílico, acrilamida, 2-hidroxietiléster de ácido (met)acrílico, 2-hidroxipropiléster de ácido (met)acrílico, 3-hidroxipropiléster de ácido (met)acrílico, 4-hidroxibutiléster de ácido (met)acrílico, éter de vinilo de 4-hidroxibutilo, metacrilamida, ácido itacónico, 2'-(acetilacetoxi) etilo metacrilato y ácido metacrílico 2'-(2"-oxo-imidazolidin-1"-il)-etil éster (ureido etil metacrilato), de modo especialmente preferido, ácido acrílico, ácido itacónico, acrilamida, metacrilamida, 2'-(acetilacetoxi) etil metacrilato y ácido metacrílico 2'-(2"-oxo-imidazolidin-1 "-il)-etil éster.

Los reticulantes c) son aquellos que presentan, al menos, dos dobles enlaces de polimerización radical, preferentemente, 2 a 6, de modo preferido, 2 a 4, de modo especialmente preferido, 2 a 3 y, especialmente, exactamente 2.

Preferentemente, los dobles enlaces de polimerización radical están seleccionados entre el conjunto conformado por acrilato, metacrilato, aliléter y aliléster.

Los grupos de polimerización radical en los reticulantes pueden ser iguales o diferentes, preferentemente son iguales.

Los grupos aliléter preferidos son prop-2-en-1-iloxi, 2-metil-prop-2-en-1-iloxi y but-2-en-1-iloxi, es especialmente preferido el prop-2-en-1-iloxi.

Los grupos aliléster preferidos son prop-2-en-1-iloxicarbonilo, 2-metil-prop-2-en-1-iloxicarbonilo y but-2-en-1-iloxicarbonilo, es especialmente preferido el prop-2-en-1-iloxicarbonilo.

Los grupos acrílicos preferidos son acriloiloxi y metacriloiloxi.

En los reticulantes c) los grupos de polimerización radical están o bien directamente unidos entre sí o, preferentemente, unidos entre a través de un radical orgánico.

Dicho radical orgánico presenta, en general, 1 a 20 átomos de carbono y además del carbono y el hidrógeno puede presentar otros heteroátomos, preferentemente, oxígeno, nitrógeno o azufre, de modo preferido, oxígeno o nitrógeno y de modo especialmente preferido, oxígeno.

Los reticulantes preferidos con grupos aliléter son los polialiléter de trimetilolbutano, trimetilolpropano, trimetiloletano, neopentilglicol, neopentilglicoléster de ácido hidroxipivalínico, pentaeritrito, 2-etil-1,3-propandiol, 2-metil-1,3-propandiol, 2-etil-1,3-hexandiol, 2,4-dietil-octan-1,3-diol, glicerina, ditrimetilolpropano, dipentaeritrito, hidroquinona, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol B, bisfenol S, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1, 1,2, 1,3 y 1,4-ciclohexandimetanol, 1,2, 1,3 o 1,4-ciclohexandiol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicoles de mayor peso molecular con una masa molar de hasta 2000, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polipropilenglicoles de mayor peso molecular con una masa molar de hasta 2000, 1,3-propandiol, 1,6-hexandiol, 1,4-butandiol, poli-THF con una masa molar de hasta 2000, sorbita, manita, diglicerol, treita, eritrita, adonita (ribita), arabita (lixita), xilita, dulcit (galactita), maltita, isomalta, melamina, así como ésteres de alcoholes alílicos con ácidos policarboxílicos, por ejemplo, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido succínico o ácido adipínico.

Son especialmente preferidos como reticulantes con grupos aliléter y éter trialílico de trimetilolpropano, éter dialílico de trimetilolpropano, éter trialílico de glicerina, éter dialílico de glicerina, éter dialílico de etilenglicol, éter dialílico de 1,4-butandiol, éter dialílico de 1,6-hexandiol así como éster dialílico de ácido ftálico.

Los reticulantes preferidos con aliléter y grupos (met)acrilato son alilacrilato, alilmetacrilato, metalilacrilato, metalilmetacrilato, ácido (met)acrílico but-3-en-2-iléster, ácido (met)acrílico but-2-en-1-ilester, ácido (met)acrílico 3-metil-but-2-en-1-ilester, éster de ácido (met)acrílico con geraniol, citronelol, alcohol cinámico, mono o dialiléter de glicerina, mono o dialiléter de trimetilolpropano, monoaliléter de etilenglicol, monoaliléter de dietilenglicol, monoaliléter de propilenglicol, monoaliléter de dipropilenglicol, monoaliléter de 1,3-propandiol, monoaliléter de 1,4-butandiol así como, además, dialiléster de ácido itacónico. Además se prefieren 5-oxa-hept-6-en-1-il (met)acrilato, ácido (met) acrílico-3,4-dihidro-2H-piran-2-ilmetil éster así como 2-hidroxi-but-3-en-1-il (met)acrilato.

Son especialmente preferidos el alilacrilato y alilmetacrilato, es especialmente preferido el alilmetacrilato.

Mencionaremos a modo de ejemplo de di y poli(met)acrilatos a 1,2, 1,3 y 1,4-butandioldiacrilato, 1,2 y 1,3-propilenglicol(met)acrilato, 1,6-hexandioldi(met)acrilato, 1,2-etilenglicoldi(met)acrilato, neopentilglicoldi(met) acrilato, dietilenglicoldi(met)acrilato, trietilenglicoldi(met)acrilato, tetraetilenglicoldi(met)acrilato, trimetilolpropantri(met) acrilato, trimetiloletantri(met)acrilato, pentaeritritoltri y tetra(met)acrilato.

Además podemos mencionar el divinilbenceno y butadieno.

Son especialmente preferidos los reticulantes seleccionados entre el conjunto conformado por divinilbenceno, diacrilato de 1,4-butandiol y metacrilato de alilo y butadieno.

Los polímeros preferidos son polímeros de estireno-butadieno, poliacrilatos, copolímeros de estireno-acrilato, copolímeros de etileno-acrilato así como copolímeros de éster de vinilo-acrilato.

Las dispersiones de polímeros se pueden obtener de manera en sí conocida acorde al procedimiento conocido de polimerización por emulsión a partir de los monómeros, utilizando los aditivos usuales de emulsión y dispersión y los iniciadores de polimerización.

Como agente de dispersión para la realización de polimerizaciones por emulsión acuosa por radicales se pueden utilizar los emulsionantes o coloides protectores usuales en cantidades de 0,1 a 25% en peso, especialmente, de 0,2 a 10% en peso, en relación a los monómeros.

Otros emulsionantes usuales son, por ejemplo, sales de metales alcalinos de sulfatos de alcoholes grasos de mayor peso molecular, como sulfato Na-n-láurico, alquilfenoles C_8 a C_{10} etoxilados con un grado de etoxilación de 3 a 30, así como alcoholes grasos C_8 a C_{25} etoxilados con un grado de etoxilación de 5 a 50. Otros emulsionantes adecuados están descritos en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie (Métodos de la química orgánica), tomo XIV, Makromolekulare Stoffe (sustancias macromoleculares), Editorial Georg Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 209.

Coloides protectores adecuados son sustancias naturales de alto peso molecular, como almidón, metilcelulosa, pectinas y gelatina, sustancias sintéticas como alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona y copolimerizados de ácido acrílico, estireno y otros compuestos insaturados. Otros coloides protectores están descritos en detalle en Houben-Weyl, loc. cit., páginas 411 a 420.

Como iniciadores de polimerización radical se pueden utilizar todos aquellos que pueden desencadenar una polimerización radical en medios acuosos. Se utilizan, en general, en una cantidad de 0,1 a 10% en peso, preferentemente, de 0,2 a 4% en peso en relación a los monómeros. Los compuestos usuales son peróxidos inorgánicos, por ejemplo, peroxidisulfato de sodio y amonio y peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos como peróxido de dibencilo o terc.-butilhidroperóxido así como azocompuestos como dinitrilo de ácido azoisobutérico. Estos iniciadores son adecuados para el uso a temperaturas de reacción usuales para la polimerización por emulsión radical, es decir, de 50 a 100ºC. Si se desea utilizar temperaturas de reacción más bajas, de 40 a 60ºC, se prefieren las combinaciones de percompuestos y un co-iniciador reductor de la sal de sodio de ácido hidroximetansulfínico, ácido ascórbico o sales de hierro-II.

La obtención de dispersiones acuosas de polímeros acorde al procedimiento de la polimerización por emulsión radical es en sí conocida (ver Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie (Métodos de la química orgánica), tomo XIV, Makromolekulare Stoffe (Sustancias macromoleculares), loc. cit., páginas 133 y siguientes).

Ha demostrado ser especialmente adecuado un procedimiento de alimentación en el cual se parte de una muestra formada por una parte de los monómeros, en general, de hasta 20% en peso, agua, emulsionante e iniciador. El resto de los monómeros y, eventualmente, los reguladores en forma emulsionada, así como, adicionalmente, una solución acuosa de otro iniciador de polimerización se agregan según la especificación de la polimerización.

En un modo de realización preferido de la presente invención, la polimerización puede realizarse como se describe en las memorias EP 853 636 oUS 3804881. Se hace referencia expresa a la publicación de ambos documentos.

Las dispersiones acuosas de polímeros obtenidas tienen preferentemente una proporción de sustancias sólidas de 35 a 65, de modo especialmente preferido, de 45 a 75% en peso.

Las dispersiones de polímeros se caracterizan por una elevada estabilidad, la formación de coagulados es mínima.

La temperatura mínima de formación de película (MFT) de las dispersiones de polímeros acordes a la invención es, ventajosamente, inferior a 50ºC.

Las dispersiones de polímeros pueden ser utilizadas como aglutinante para materiales de revestimiento, por ejemplo, para barnices, coberturas de protección, señalización vial, revestimientos decorativos, pintura, revestimientos sobre material textil, cuero o sustitutos de cuero para mejorar la resistencia al agua de condensación.

Para la aplicación diversa pueden agregarse aditivos adecuados, por ejemplo, niveladores, espesantes, antiespumantes, material de relleno, pigmentos y agentes de dispersión para pigmentos.

Los revestimientos pueden obtenerse a través de la aplicación de los materiales de revestimiento sobre sustratos adecuados, como madera, hormigón, metal, vidrio, plástico, cerámica, revoque, piedra, asfalto, textiles, bases pintadas, mordentadas o corroídas.

La aplicación sobre el sustrato puede llevarse a cabo de manera conocida, por ejemplo, por rociado, emplastado, racleado, cepillado, mediante rodillos o cilindros, o por riego. El grosor del recubrimiento se encuentra, en general, en

un rango de, aproximadamente, 3 a 1000 g/m^2 y, preferentemente, de 10 a 200 g/m^2. Posteriormente, se eliminan los componentes volátiles de las dispersiones. Este proceso puede ser reiterado una o la cantidad de veces deseada.

Para eliminar el agua contenida en la dispersión, tras la aplicación sobre el sustrato se efectúa el secado, por ejemplo, en un horno túnel o por ventilación. El secado también puede efectuarse por radiación en infrarrojo cercano NIR, se entiende por ello la radiación electromagnética en el rango de longitudes de onda de 760 nm a 2,5 μm, preferentemente, de 900 nm a 1500 μm. El secado puede realizarse a una temperatura que va desde la temperatura ambiente hasta los 100ºC, por un periodo de tiempo de unos minutos hasta varios días.

Los revestimientos obtenidos se caracterizan generalmente por una superficie uniforme, especialmente, también por la ausencia de burbujas.

La dispersión de polímeros acorde a la invención es especialmente adecuada, en un modo de ejecución especial, como aglutinante para barnices de protección contra la corrosión y como aglutinante para pinturas.

Además de la dispersión de polímeros, los barnices de protección contra la corrosión pueden contener asimismo agentes de protección contra la corrosión, como inhibidores de corrosión o pigmentos activos de protección contra la corrosión, por ejemplo, fosfato de zinc.

Incluso sin otro agente de protección contra la corrosión, la dispersión de polímeros acorde a la invención presenta un muy buen efecto de protección contra la corrosión.

Para la protección contra la corrosión, se tratan con la dispersiones de polímeros, como sustratos, las superficies de hierro, acero, Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al. La superficie pueden no estar revestidas, estar revestidas con zinc, aluminio o sus aleaciones, ser galvanizadas por inmersión en caliente, galvanizadas, sherardizadas o revestidas previamente con primarios.

Las pinturas, también denominadas pinturas de dispersión, son uno de los grupos más grandes de productos de la industria de barnices y pinturas (ver Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie (Enciclopedia de la química técnica Ullmann), 4ª edición, tomo 15, Editorial Chemie, Weinheim 1978, pág. 665). Las pinturas de dispersión contienen, en general, como sustancia aglutinante, un polímero que forma películas y como componente de coloración, al menos, un pigmento inorgánico, además, material de relleno inorgánico y sustancias auxiliares como antiespumantes, espesantes, reticulantes y, eventualmente, aditivos para la formación de películas.

Otra característica importante de las dispersiones de polímeros son la buena resistencia al bloqueo de las pinturas, se entiende por ello la reducida adherencia de la película de pintura consigo misma bajo carga de presión y temperatura elevada (buena resistencia al bloqueo).

Las pinturas acordes a la invención (pinturas de dispersión) contienen pigmentos y material de relleno, preferentemente, en cantidades tales que la concentración en volumen del pigmento (PVK) sea de 15% a 85% y, de modo especialmente preferido, de 25% a 55%.

Los pigmentos típicos son, por ejemplo, dióxido de titanio, preferentemente, en su forma rutilo, sulfato de bario, óxido de zinc, sulfuro de zinc, carbonato básico de plomo, trióxido de antimonio, litoponas (sulfato de bario y sulfuro de zinc). Pero las pinturas de dispersión también pueden presentar pigmentos de color, por ejemplo, óxido de hierro, hollín, grafito, pigmentos luminescentes, amarillo de zinc, verde de zinc, azul ultramar, negro de manganeso, negro de antimonio, violeta de manganeso, azul de Paris o verde de conicalcita. Además de los pigmentos inorgánicos, las pinturas de dispersión acordes a la invención también pueden presentar pigmentos orgánicos, por ejemplo, sepia, goma gutta, marrón de Kassel, rojo de toluidina, rojo para, amarillo hansa, índigo, colorantes azoicos, antraquinoides y colorantes indigoides, así como dioxazina, pigmentos de quinacridona, de ftalocianina, de isoindolinona y complejos metálicos.

El material de relleno adecuado comprende alumosilicatos, como feldespato, silicatos, como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos alcalinotérreos, como carbonato de calcio, por ejemplo, en forma de calcita o tiza, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos alcalinotérreos, como sulfato de calcio y dióxido de silicio. El material de relleno puede ser utilizado como componente individual. Sin embargo, en la práctica han demostrado ser adecuadas las mezclas de material de relleno, por ejemplo, de carbonato de calcio y caolina, de carbonato de calcio y talco.

Para incrementar la capacidad de cubrición y ahorrar pigmentos blancos a menudo se utiliza material de relleno fino, por ejemplo, carbonato de calcio o mezclas de diferentes carbonatos de calcio con diferentes tamaños de partículas. Para regular la capacidad de cubrición del tono y la profundidad del color se prefiere utilizar mezclas de pigmentos y material de relleno.

Las pinturas obtenidas utilizando las pinturas de dispersión acordes a la invención se caracterizan por una elevada resistencia al agua de condensación.

Ejemplos

Descripción del método de prueba Resistencia al agua de condensación

El barniz por analizar se diluyó con agua completamente desalinizada hasta alcanzar una viscosidad de pulverización y se aplicó sobre una chapa tratada con chorro de arena (rugosidad media) mediante una pistola de pulverización de aire comprimido. La chapa recién revestida se dejó secar aproximadamente 2 horas a temperatura ambiente. El grosor de la capa seca debía ser de 90-100 μm. Posteriormente, la chapa de prueba se sumergió en un recipiente lleno de agua corriente. Aproximadamente 3/4 partes de la chapa de prueba deben estar sumergidas. Tras 24 horas, la chapa fue extraída y analizada inmediatamente acorde a DIN EN ISO 4628 (denominación del grado de burbujas).

El grado de burbujas los porcentajes indican la proporción de superficie con burbujas en la superficie total y se utilizó cuando no se observaba una formación uniforme de burbujas. m indica la cantidad de burbujas en una escala de 1-5 (pocas a muchas). g es el tamaño de la burbuja en una escala de 1-5 (pequeña a grande)

Ejemplo comparativo 1

Se obtuvo una emulsión previa a partir de 233 g de agua, 89,0 g de una solución acuosa al 20% de un semiéster de ácido fosfórico parcialmente neutralizado de un etoxilado de alcohol graso (masa molar, aprox. 1100 g/mol), 407,5 g de n-butilacrilato, 550,0 g de estireno, 25,0 g de ácido acrílico, 30,0 g de una solución de acrilamida al 50% y 2,5 g de diacrilato de 1,4-butandiol.

La muestra, que consistía en 300 g de agua y 15,0 g del semiéster de ácido fosfórico anterior, parcialmente neutralizado (al 20%), se calentó, en un recipiente de polimerización, dotado de un agitador de anclas cruzadas, un condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación, en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 90ºC, y tras agregar 66,8 g de la emulsión previa y de 10,4 g de una solución de persulfato de sodio al 2,5% se polimerizó durante 15 min. Luego se agregó el resto de la emulsión previa y 198,5 g de una solución de persulfato de sodio al 2,5%, en un lapso de 3 h y a 90ºC. Tras agregar 62 g de agua la mezcla de reacción se enfrió a 85ºC, posteriormente se agregaron 6,0 g de amoníaco concentrado y se polimerizó durante 30 min.

Para el empobrecimiento de los monómeros restantes, se agregaron a la mezcla de reacción, en un periodo de tiempo de 60 min, 41,4 g de una solución de terc-butilhidroperóxido al 3%, así como 40,4 g de una solución de ácido ascórbico al 2,5%. Tras la adición final de 14,0 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5% así como 16,4 g de amoníaco concentrado, la dispersión fue refrigerada a, aproximadamente, 30ºC y se mezcló con 83,3 g de una solución amoniacal al 43% de un poliacrilato de zinc (poliacrilato: M_w 4000-5000, SZ 200-300).

Datos de la dispersión: Proporción de sustancias sólidas: 49,7%, valor de pH: 9,5, tamaño de partículas: 162 nm

Ejemplo de comparación 2

Reticulante en primera etapa

Se obtuvo una primera emulsión previa a partir de 70,6 g de agua, 25,5 g de una solución acuosa al 20% de un semiéster de ácido fosfórico parcialmente neutralizado de un etoxilado de alcohol graso (masa molar, aprox. 1100 g/mol), 123 g de n-butilacrilato, 165 g de estireno, 7,5 g de ácido acrílico, 9 g de una solución de acrilamida al 50% y 1,5 g de diacrilato de 1,4-butandiol. Se obtuvo una segunda emulsión previa a partir de 70,6 g de agua, 25,5 g del semiéster de ácido fosfórico parcialmente neutralizado mencionado (al 20%), 123 g de n-butilacrilato, 165 g de estireno, 7,5 g de ácido acrílico y 9 g de una solución de acrilamida al 50%.

La muestra, que consistía en 194 g de agua y 9 g del semiéster de ácido fosfórico anterior, parcialmente neutralizado (al 20%), se calentó, en un recipiente de polimerización, dotado de un agitador de anclas cruzadas, un condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación, en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 90ºC, y tras agregar 50,3 g de la emulsión previa y de 6,3 g de una solución de persulfato de sodio al 2,4% se polimerizó durante 15 min. Luego se agregó el resto de la primera emulsión previa en un lapso de 90 min., y luego la segunda emulsión previa en otro lapso de 90 min. Paralelamente, se agregaron 118,9 g de una solución de persulfato de sodio al 2,4%, en un lapso de 3 h y a 90ºC. Tras agregar 37 g de agua la mezcla de reacción se enfrió a 85ºC, posteriormente se agregaron 4,5 g de amoníaco concentrado y se polimerizó durante 30 min.

Para el empobrecimiento de los monómeros restantes, se agregaron a la mezcla de reacción, en un periodo de tiempo de 60 min, 16,2 g de una solución de terc-butilhidroperóxido al 4,5%, así como 16,0 g de una solución de ácido ascórbico al 3,8%. Tras la adición final de 8,4 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5% así como 12,3 g de amoníaco concentrado, la dispersión fue refrigerada a, aproximadamente, 30ºC y se mezcló con 50 g de una solución amoniacal al 43% de un poliacrilato de zinc (poliacrilato: M_w 4000-5000, SZ 200-300).

Datos de la dispersión: Proporción de sustancias sólidas: 49,4%, valor de pH: 9,7, tamaño de partículas: 160 nm

Ejemplo de comparación 3

Reticulante en segunda etapa

Se obtuvo una primera emulsión previa a partir de 70,6 g de agua, 25,5 g de una solución acuosa al 20% de un semiéster de ácido fosfórico parcialmente neutralizado de un etoxilado de alcohol graso (masa molar, aprox. 1100 g/mol), 123 g de n-butilacrilato, 165 g de estireno, 7,5 g de ácido acrílico y 9 g de una solución de archilamida al 50%. Se obtuvo una segunda emulsión previa a partir de 70,6 g de agua, 25,5 g del semiéster de ácido fosfórico parcialmente neutralizado mencionado (al 20%), 123 g de n-butilacrilato, 165 g de estireno, 7,5 g de ácido acrílico, 9 g de una solución de archilamida al 50% y 1,5 g de diacrilato de 1,4-butandiol.

La muestra, que consistía en 194 g de agua y 9 g del semiéster de ácido fosfórico anterior, parcialmente neutralizado (al 20%), se calentó, en un recipiente de polimerización, dotado de un agitador de anclas cruzadas, un condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación, en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 90ºC, y tras agregar 50,3 g de la emulsión previa y de 6,3 g de una solución de persulfato de sodio al 2,4% se polimerizó durante 15 min. Luego se agregó el resto de la primera emulsión previa en un lapso de 90 min., y luego la segunda emulsión previa en otro lapso de 90 min.

Paralelamente, se agregaron 118,9 g de una solución de persulfato de sodio al 2,4%, en un lapso de 3 h y a 90ºC. Tras agregar 37 g de agua la mezcla de reacción se enfrió a 85ºC, posteriormente se agregaron 4,5 g de amoníaco concentrado y se polimerizó durante 30 min.

Para el empobrecimiento de los monómeros restantes, se agregaron a la mezcla de reacción, en un periodo de tiempo de 60 min, 16,2 g de una solución de terc-butilhidroperóxido al 4,5%, así como 16,0 g de una solución de ácido ascórbico al 3,8%. Tras la adición final de 8,4 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5% así como 12,3 g de amoníaco concentrado, la dispersión fue refrigerada a, aproximadamente, 30ºC y se mezcló con 50 g de una solución amoniacal al 43% de un poliacrilato de zinc (poliacrilato: M_w 4000-5000, SZ 200-300).

Datos de la dispersión: Proporción de sustancias sólidas: 49,5%, valor de pH: 9,6, tamaño de partículas: 163 nm

Con las dispersiones de polímeros sintetizadas se elaboró una formulación de barniz rojo: 416,6 partes en peso de la dispersión de polímeros por analizar (al 50%) se mezclaron con 1,9 partes en peso de un antiespumante usual en el mercado para barnices (mezcla de polisiloxanos y sustancias sólidas hidrófobas en poliglicol; BYK® 022, Byk) y 3,7 de partes en peso de una sustancia de acción superficial (Surfynol® 104 de Air Products, 50% en n-propanol), posteriormente, mediante un equipo de dispersión Dispermat se agregó una mezcla de 7,5 de partes en peso de butilglicol, 7,5 partes en peso de Solvenon®PP y 7,5 partes en peso de bencina a 180-210ºC (aditivos para la formación de película). Continuando con la agitación, se incorporó además una mezcla que consiste en 1,0 partes en peso de un agente de dispersión aniónico (éster de ácido fosfórico ácido de un alcoxilado de alcohol graso; Lutensit® A-EP, de BASF AG), 2,6 partes en peso de amoníaco concentrado y 69,3 partes en peso de agua. Posteriormente, se agregaron 113,3 partes en peso de un pigmento de hematita (Bayferrox® 130 M, Lanxess), 109,8 partes en peso de un pigmento de protección contra la corrosión (Heucophos® ZPZ, Heubach), 47,1 partes en peso de silicato de magnesio (material de relleno; talco 20 M 2, Luzenac) así como 170,4 partes en peso de un material de relleno a base de sulfato de bario y sulfuro de zinc (30% en peso de ZnS) (Litopone® L). La totalidad de la mezcla se dispersó durante, al menos 30 minutos con perlas de vidrio (diám. 3 mm). A continuación, continuando la agitación, se agregaron 1,9 partes en peso de BYK® 022 así como 5,4 partes en peso de una mezcla en 1:1 de agua y un inhibidor de corrosión usual en el mercado (inhibidor de corrosión L 1, Erbslöh) y se extrajeron por las perlas de vidrio mediante un tamiz. Para finalizar, la preparación se mezcló con una mezcla en 1:1 de un espesante usual en el mercado a base de uretano (Collacral® PU 85, BASF AG) con butilglicol (disolvente), y el valor del pH del barniz se reguló posteriormente con amoníaco concentrado (aproximadamente 27,2 partes en peso) en alrededor de 9,6. Se obtienen 1000 partes en peso de una imprimación de protección contra la corrosión con aproximadamente 66% de proporción de sustancias sólidas y una concentración en volumen de pigmentos (PVK) de 35%.

Con dichas formulaciones se determinó la resistencia al agua de condensación de la siguiente manera:

Ejemplo	Resistencia al agua de condensación
1	m3-4/g2-3
2	m2-3/g2-3
3	ok

Ejemplo de comparación 4

Reticulación continua

Se obtuvo una emulsión previa a partir de 123 g de agua, 30,2 g de una solución acuosa de un semiéster de ácido sulfúrico de un etoxilado de alcohol graso (grado de etoxilación, aprox. 30), 18,3 g de una solución acuosa de un etoxilado de alquilfenol de terminación OH al 20% (grado de etoxilación, aprox. 25), 299 g de n-butilacrilato, 275 g de estireno, 15 g de ácido acrílico, 21 g de una solución de archilamida al 50% y 1,2 g de alimetacrilato.

La muestra, que consistía en 283 g de agua y 27 g de un látex de cultivo de poliestireno al 33% (tamaño de partículas, aprox. 30 nm), se calentó, en un recipiente de polimerización, dotado de un agitador de anclas cruzadas, un condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación, en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 85ºC, y tras agregar 11,5 g de una solución de persulfato de sodio al 2,5% se polimerizó durante 5 min. Luego se agregó la emulsión previa y 31,7 g de una solución de persulfato de sodio al 2,5%, en un lapso de 3 h y a 85ºC y se polimerizó durante 30 min.

Tras agregar 19 g de agua y 6,3 g de amoníaco concentrado, para el empobrecimiento de los monómeros restantes, se agregaron a la mezcla de reacción, en un periodo de tiempo de 60 min, 10,8 g de una solución de terc-butilhidroperóxido al 3,3%, así como 10,2 g de una solución de ácido ascórbico al 2,9%. Tras la adición final de 8,4 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5% así como 58 g de una solución amoníaco concentrado al 2%, la dispersión fue refrigerada a, aproximadamente, 30ºC y se mezcló con 63,6 g de una solución amoniacal al 35% de un poliacrilato de zinc (poliacrilato: M_w 4000-5000, SZ 200-300).

Datos de la dispersión: Proporción de sustancias sólidas: 50,6%, valor de pH: 9,7, tamaño de partículas: 155 nm

Ejemplo 5

Reticulante en primera etapa

Se obtuvo una primera emulsión previa a partir de 49,6 g de agua, 12,4 g de una solución acuosa de un semiéster de ácido sulfúrico de un etoxilado de alcohol graso (grado de etoxilación, aprox. 30), 7,2 g de una solución acuosa de un etoxilado de alquilfenol de terminación OH al 20% (grado de etoxilación, aprox. 25), 119,8 g de n-butilacrilato, 109,7 g de estireno, 6,0 g de ácido acrílico, 8,4 g de una solución de archilamida al 50% y 1,2 g de alimetacrilato. Se obtuvo una segunda emulsión previa a partir de 74,3 g de agua, 18,6 g de la solución del semiéster de ácido sulfúrico parcialmente neutralizado mencionado, al 31%, 10,8 g de una solución acuosa del etoxilado alquilfenol no iónico mencionado, al 20%, 179,6 g de n-butilacrilato, 164,2 g de estireno, 9,0 g de ácido acrílico y 12,6 g de una solución de archilamida al 50%.

La muestra, que consistía en 283 g de agua y 27 g de un látex de cultivo de poliestireno al 33% (tamaño de partículas, aprox. 30 nm), se calentó, en un recipiente de polimerización, dotado de un agitador de anclas cruzadas, un condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación, en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 85ºC, y tras agregar 11,5 g de una solución de persulfato de sodio al 2,5% se polimerizó durante 5 min. Luego se agregó la primera emulsión previa en un lapso de 72 min., y luego la segunda emulsión previa en otro lapso de 108 min. Paralelamente se agregaron 31,7 g de una solución de persulfato de sodio al 2,5%, en un lapso de 3 h y a 85ºC y se polimerizó durante 30 min.

Tras agregar 19 g de agua y 6,3 g de amoníaco concentrado, para el empobrecimiento de los monómeros restantes, se agregaron a la mezcla de reacción, en un periodo de tiempo de 60 min, 10,8 g de una solución de terc-butilhidroperóxido al 3,3%, así como 10,2 g de una solución de ácido ascórbico al 2,9%. Tras la adición final de 8,4 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5% así como 58 g de una solución amoníaco concentrado al 2%, la dispersión fue refrigerada a, aproximadamente, 30ºC y se mezcló con 63,6 g de una solución amoniacal al 35% de un poliacrilato de zinc (poliacrilato: M_w 4000-5000, SZ 200-300).

Datos de la dispersión: Proporción de sustancias sólidas: 50,5%, valor de pH: 9,8, tamaño de partículas: 155 nm

Ejemplo de comparación 6

Reticulante en segunda etapa

Se obtuvo una primera emulsión previa a partir de 74,3 g de agua, 18,6 g de una solución acuosa de un semiéster de ácido sulfúrico de un etoxilado de alcohol graso (grado de etoxilación, aprox. 30), 10,8 g de una solución acuosa de un etoxilado de alquilfenol de terminación OH al 20% (grado de etoxilación, aprox. 25), 179,6 g de n-butilacrilato, 164,2 g de estireno, 9,0 g de ácido acrílico y 12,6 g de una solución de archilamida al 50%. Se obtuvo una segunda emulsión previa a partir de 49,6 g de agua, 12,4 g de la solución del semiéster de ácido sulfúrico mencionado, al 31%, 7,2 g de una solución acuosa del etoxilado alquilfenol no iónico mencionado, al 20%, 119,8 g de n-butilacrilato, 109,7 g de estireno, 6,0 g de ácido acrílico, 8,4 g de una solución de acrilamida al 50% y 1,2 g de alilmetacrilato.

La muestra, que consistía en 283 g de agua y 27 g de un látex de cultivo de poliestireno al 33% (tamaño de partículas, aprox. 30 nm), se calentó, en un recipiente de polimerización, dotado de un agitador de anclas cruzadas, un condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación, en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 85ºC, y tras agregar 11,5 g de una solución de persulfato de sodio al 2,5% se polimerizó durante 5 min. Luego se agregó la primera emulsión previa en un lapso de 108 min., y luego la segunda emulsión previa en otro lapso de 72 min. Paralelamente, se agregaron 31,7 g de una solución de persulfato de sodio al 2,5%, en un lapso de 3 h y a 85ºC y se polimerizó durante 30 min.

Tras agregar 19 g de agua y 6,3 g de amoníaco concentrado, para el empobrecimiento de los monómeros restantes, se agregaron a la mezcla de reacción, en un periodo de tiempo de 60 min, 10,8 g de una solución de terc-butilhidroperóxido al 3,3%, así como 10,2 g de una solución de ácido ascórbico al 2,9%. Tras la adición final de 8,4 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 5% así como 58 g de una solución amoníaco concentrado al 2%, la dispersión fue refrigerada a, aproximadamente, 30ºC y se mezcló con 63,6 g de una solución amoniacal al 35% de un poliacrilato de zinc (poliacrilato: M_w 4000-5000, SZ 200-300).

Datos de la dispersión: Proporción de sustancias sólidas: 49,5%, valor de pH: 9,6, tamaño de partículas: 151 nm

Con las dispersiones de polímeros sintetizadas se elaboró una formulación de barniz rojo acorde a la siguiente composición:

393,4 partes en peso de la dispersión de polímeros por analizar (al 50%) se mezclaron con 2,2 partes en peso de un antiespumante usual en el mercado para barnices (mezcla de polisiloxanos y sustancias sólidas hidrófobas en poliglicol; BYK® 022, Byk), posteriormente, mediante un equipo de dispersión Dispermat se agregó una mezcla de 0,6 de partes en peso de un agente de dispersión aniónico (éster de ácido fosfórico ácido de un alcoxilado de alcohol graso; Lutensit® A-EP, de BASF AG), 11,0 partes en peso de amoníaco concentrado y 58,6 partes en peso de agua. Luego, continuando la agitación, se agregó una mezcla de 7,2 de partes en peso de Solvenon®PP y 7,2 partes en peso de bencina a 180-210ºC (aditivos para la formación de película).

Posteriormente, se agregaron 85,0 partes en peso de un pigmento de hematita (Bayferrox® 130 M, Lanxess), 82,1 partes en peso de un pigmento de protección contra la corrosión (Heucophos® ZPZ, Heubach), 36,0 partes en peso de silicato de magnesio (material de relleno; talco 20 M 2, Luzenac) así como 127,8 partes en peso de un material de relleno a base de sulfato de bario y sulfuro de zinc (30% en peso de ZnS) (Litopone® L). La totalidad de la mezcla se dispersó durante, al menos 30 minutos con perlas de vidrio (diam. 3 mm).

A continuación, continuando la agitación, se agregaron 166,4 partes en peso de la dispersión de polímeros por analizar (al 50%) junto con 1,9 g de BYK® 022, así como 3,7 partes en peso de una mezcla en 1:1 de agua y un inhibidor de corrosión usual en el mercado (inhibidor de corrosión L 1, Erbslöh) y se extrajeron por las perlas de vidrio mediante un tamiz.

Para finalizar, la preparación se mezcló con una mezcla de 3,7 partes en peso de un espesante usual en el mercado a base de uretano (Collacral® PU 85, BASF AG, al 25%, en butilglicol, BASF AG.) con 13,2 partes en peso de butilglicol (disolvente), y el valor del pH del barniz eventualmente se reguló posteriormente con amoníaco concentrado en alrededor de 9,6. Se obtienen 1000 partes en peso de una imprimación de protección contra la corrosión con aproximadamente 61% de proporción de sustancias sólidas y una concentración en volumen de pigmentos (PVK) de 23%.

Con dichas formulaciones se determinó la resistencia al agua de condensación de la siguiente manera:

Ejemplo	Resistencia al agua de condensación
4	m3-/g2-4
5	ok
6	Formación de película insuficiente en el lapso de 2h, por ello no fue posible la evaluación

Se obtuvo una emulsión previa a partir de 292 g de agua, 40,0 g de una solución acuosa de un semiéster de ácido sulfúrico de un etoxilado de alcohol graso (grado de etoxilación, aprox. 30), 30,0 g de una solución acuosa de un etoxilado de alcohol graso de terminación OH al 20% (grado de etoxilación, aprox. 30), 300 g de n-butilacrilato, 294 g de estireno, 15 g de ácido acrílico, 21 g de una solución de acrilamida al 50% y 1,2 g de diacrilato de 1,4-butandiol.

La muestra, que consistía en 133 g de agua y 26 g de un látex de cultivo de poliestireno al 33% (tamaño de partículas, aprox. 30 nm), se calentó, en un recipiente de polimerización, dotado de un agitador de anclas cruzadas, un condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación, en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 85ºC, y tras agregar 4,8 g de una solución de persulfato de sodio al 6,3% se polimerizó durante 5 min. Luego se agregó la emulsión previa y 14,3 g de una solución de persulfato de sodio al 6,3%, en un lapso de 3 h y a 85ºC y se polimerizó durante 15 min.

Tras agregar 18 g de agua y 5,4 g de amoníaco concentrado, para el empobrecimiento de los monómeros restantes, se agregaron a la mezcla de reacción, en un periodo de tiempo de 60 min, 7,8 g de una solución de terc-butilhidroperóxido al 7,8%, así como 16,7 g de una solución de ácido ascórbico al 2,2%. Tras la adición final de 0,8 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 30% así como 12,4 g de una solución amoníaco concentrado al 15%, la dispersión fue refrigerada a, aproximadamente, 30ºC y se mezcló con 63,6 g de una solución amoniacal al 35% de un poliacrilato de zinc (poliacrilato: M_w 4000-5000, SZ 200-300).

Datos de la dispersión: Proporción de sustancias sólidas: 49,8%, valor de pH: 9,6, tamaño de partículas: 149 nm

Ejemplo 8

Reticulante en primera etapa

Se obtuvo una primera emulsión previa a partir de 116 g de agua, 16,0 g de una solución de sal de sodio acuosa al 30% de un semiéster de ácido sulfúrico de un etoxilado de alcohol graso (grado de etoxilación, aprox. 30), 12,0 g de una solución acuosa de un etoxilado de alcohol graso de terminación OH al 20% (grado de etoxilación, aprox. 30), 121 g de n-butilacrilato, 109 g de estireno, 6,0 g de ácido acrílico, 8,4 g de una solución de acrilamida al 50%, y 0,6 g de diacrilato de 1,4-butandiol. Se obtuvo una segunda emulsión previa a partir de 175 g de agua, 24,0 g de la solución acuosa del semiéster de ácido sulfúrico mencionado, al 30%, 18,0 g de una solución acuosa del etoxilado de alcohol graso no iónico mencionado al 20%, 180 g de n-butilacrilato, 164 g de estireno, 9,0 g de ácido acrílico y 12,6 g de una solución de acrilamida al 50%.

La muestra, que consistía en 140 g de agua y 26 g de un látex de cultivo de poliestireno al 33% (tamaño de partículas, aprox. 30 nm), se calentó, en un recipiente de polimerización, dotado de un agitador de anclas cruzadas, un condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación, en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 85ºC, y tras agregar 4,8 g de una solución de persulfato de sodio al 6,3% se polimerizó durante 5 min. Luego se agregó la primera emulsión previa en un lapso de 72 min., y luego la segunda emulsión previa en otro lapso de 108 min. Paralelamente se agregaron 14,3 g de una solución de persulfato de sodio al 6,3%, en un lapso de 3 h y a 85ºC y se polimerizó durante 15 min.

Tras agregar 9 g de agua y 5,4 g de amoníaco concentrado, para el empobrecimiento de los monómeros restantes, se agregaron a la mezcla de reacción, en un periodo de tiempo de 60 min, 7,7 g de una solución de terc-butilhidroperóxido al 7,8%, así como 19,6 g de una solución de ácido ascórbico al 1,8%. Tras la adición final de 1,4 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 30%, así como 61 g de una solución amoníaco concentrado al 3%, la dispersión fue refrigerada a, aproximadamente, 30ºC y se mezcló con 63,6 g de una solución amoniacal al 35% de un poliacrilato de zinc (poliacrilato: M_w 4000-5000, SZ 200-300).

Datos de la dispersión: Proporción de sustancias sólidas: 48,9%, valor de pH: 10,4, tamaño de partículas: 139 nm

Ejemplo 9

Reticulante en segunda etapa

Se obtuvo una primera emulsión previa a partir de 175 g de agua, 24,0 g de la solución acuosa del semiéster de ácido sulfúrico mencionado, al 30%, 18,0 g de una solución acuosa del etoxilado de alcohol graso no iónico mencionado al 20%, 180 g de n-butilacrilato, 164 g de estireno, 9,0 g de ácido acrílico y 12,6 g de una solución de acrilamida al 50%. Se obtuvo una segunda emulsión previa a partir de 116 g de agua, 16,0 g de una solución acuosa de un semiéster de ácido sulfúrico de un etoxilado de alcohol graso (grado de etoxilación, aprox. 30), 12,0 g de una solución acuosa de un etoxilado de alcohol graso de terminación OH al 20% (grado de etoxilación, aprox. 30), 121 g de n-butilacrilato, 109 g de estireno, 6,0 g de ácido acrílico, 8,4 g de una solución de acrilamida al 50%, 0,6 g de diacrilato de 1,4-butandiol.

La muestra, que consistía en 140 g de agua y 26 g de un látex de cultivo de poliestireno al 33% (tamaño de partículas, aprox. 30 nm), se calentó, en un recipiente de polimerización, dotado de un agitador de anclas cruzadas, un condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación, en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 85ºC, y tras agregar 4,8 g de una solución de persulfato de sodio al 6,3% se polimerizó durante 5 min. Luego se agregó la primera emulsión previa en un lapso de 108 min., y luego la segunda emulsión previa en otro lapso de 72 min. Paralelamente, se agregaron 14,3 g de una solución de persulfato de sodio al 6,3%, en un lapso de 3 h y a 85ºC y se polimerizó durante 15 min.

Tras agregar 9 g de agua y 5,4 g de amoníaco concentrado, para el empobrecimiento de los monómeros restantes, se agregaron a la mezcla de reacción, en un periodo de tiempo de 60 min, 7,7 g de una solución de terc-butilhidroperóxido al 7,8%, así como 19,6 g de una solución de ácido ascórbico al 1,8%. Tras la adición final de 1,4 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 30%, así como 61 g de una solución amoníaco concentrado al 3%, la dispersión fue refrigerada a, aproximadamente, 30ºC y se mezcló con 63,6 g de una solución amoniacal al 35% de un poliacrilato de zinc (poliacrilato: M_w 4000-5000, SZ 200-300).

Datos de la dispersión: Proporción de sustancias sólidas: 47,3%, valor de pH: 10,3, tamaño de partículas: 135 nm

Con las dispersiones de polímeros sintetizadas se elaboró una formulación de barniz rojo análoga a la composición de los ejemplos 4 a 6.

Con dichas formulaciones se determinó la resistencia al agua de condensación de la siguiente manera:

Ejemplo	Resistencia al agua de condensación
7	aprox. 40 %, m4-5/g2-3
8	m4/g2-3
9	5 burbujas, g2

REIVINDICACIONES

1. Utilización, en materiales de revestimiento, de dispersiones de polímeros que contienen partículas poliméricas cuya densidad de reticulación se reduce desde dentro hacia fuera.

2. Procedimiento para incrementar la resistencia al agua de condensación en revestimientos de sustratos, que comprende la aplicación sobre el sustrato de un material de revestimiento que contiene, al menos, una dispersión de polímeros, y la posterior ventilación de los componentes volátiles, **caracterizado** porque la dispersión de polímeros contiene partículas poliméricas cuya densidad de reticulación se reduce desde dentro hacia fuera.

3. Utilización acorde a la reivindicación 1 y procedimiento acorde a la reivindicación 2, **caracterizados** porque las áreas de diferente densidad de reticulación se diferencian, al menos, en cuanto a su temperatura de transición vítrea, en donde el área exterior presenta una temperatura de transición vítrea inferior al área interior.

4. Utilización y procedimiento acordes a la reivindicación 3, **caracterizados** porque la diferencia de las temperaturas de transición vítrea ΔT_g entre los polímeros en el área interior y exterior es de hasta 20ºC, acorde a la especificación ASTM D3418-03.

5. Utilización y procedimiento acordes a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados** porque la temperatura de transición vítrea T_g del polímero de la fase con la T_g inferior es, al menos, 0ºC y hasta 70ºC, acorde a la especificación ASTM D3418-03.

6. Utilización y procedimiento acordes a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados** porque las partículas poliméricas presentan un diámetro medio de, al menos, 50 nm y hasta 500 nm.

7. Utilización y procedimiento acordes a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados** porque el área exterior comprende los 10 nm a 40 nm exteriores del diámetro total de la partícula polimérica.

8. Utilización y procedimiento acordes a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados** porque las partículas poliméricas están distribuidas en una fase interior, altamente reticulada, y una fase exterior menos reticulada en una relación en volumen de 10 : 90-70:30.

9. Utilización y procedimiento acordes a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados** porque las partículas poliméricas se pueden obtener por polimerización de, al menos, dos compuestos de monómeros con diferente proporción de monómero reticulante, en donde, durante el proceso de polimerización se reduce la proporción de monómeros reticulantes.

10. Utilización y procedimiento acordes a una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizados** porque las partículas poliméricas se pueden obtener por polimerización de, al menos, dos compuestos de monómeros con diferente proporción de monómeros reticulantes, en donde, durante el proceso de polimerización se incrementa la proporción de monómeros reticulantes.

11. Utilización y procedimiento acordes a una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizados** porque las partículas poliméricas se pueden obtener por polimerización de, al menos, dos compuestos de monómeros con diferente proporción de monómero reticulante, en donde, durante el proceso de polimerización se modifica la proporción de regulador.

12. Utilización y procedimiento acordes a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados** porque las partículas poliméricas se forman a partir de:

a) 60 a 99,9% en peso de, al menos, un monómero principal seleccionado entre el conjunto conformado por

alquil(met)acrilatos C_1 a C_{20}, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, sustancias vinilaromáticas con hasta 20 átomos de C, nitrilos insaturados etilénicamente, halogenuros de vinilo, con hasta 10 átomos de C, éteres de vinilo de alcoholes de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C o mezclas de dichos monómeros.

b) 0 a 40% en peso de otros monómeros copolimerizables y

c) 0,01 a 3% en peso de, al menos, un reticulante, que presenta, al menos, dos dobles enlaces de polimerización radical.

13. Utilización y procedimiento acordes a la reivindicación 12, **caracterizados** porque los monómeros se seleccionan entre el conjunto conformado por metilmetactilato, n-butilacrilato, n-hexilacrilato, octilacrilato y 2-etilhexilacrilato y estireno así como mezclas de dichos monómeros.

14. Utilización y procedimiento acordes a la reivindicación 12 o 13, **caracterizados** porque los monómeros b) están seleccionados entre el conjunto conformado por ácido metacrílico, ácido acrílico, acrilamida, 2-hidroxietiléster de ácido (met)acrílico, 2-hidroxipropiléster de ácido (met)acrílico, 3-hidroxipropiléster de ácido (met)acrílico, 4-hidroxibutiléster de ácido (met)acrílico, éter de vinilo de 4-hidroxibutilo, metacrilamida, ácido itacónico, 2'-(acetilacetoxi) etilo metacrilato y ácido metacrílico 2'-(2"-oxo-imidazolidin-1"-il)-etil éster (ureido etil metacrilato).