



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 290 907**

51 Int. Cl.:
C08F 246/00 (2006.01)
C08F 230/02 (2006.01)
C08F 2/22 (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05733983 .0**
86 Fecha de presentación : **03.03.2005**
87 Número de publicación de la solicitud: **1725595**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **29.11.2006**

54 Título: **Dispersión acuosa polimérica para un revestimiento protector.**

30 Prioridad: **10.03.2004 FR 04 02571**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2008

73 Titular/es: **CRAY VALLEY S.A.**
La Defense 2, 12 place de l'Iris
92400 Courbevoie, FR

72 Inventor/es: **Betremieux, Isabelle;**
Duque, Baudouin y
Saija, Leo

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 290 907 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dispersión acuosa polimérica para un revestimiento protector.

5 El presente invento hace referencia a dispersiones acuosas poliméricas para la preparación de revestimientos hidrofóbicos de sustratos metálicos o plásticos que ejercen un efecto protector y que se sirven, preferentemente, de un polímero de tipo estireno acrílico. Este revestimiento, cuya formulación muestra una estabilidad satisfactoria, forma una barrera frente a la difusión de agentes corrosivos que brinda protección ante ataques químicos o mecánicos y se caracteriza por una adhesión duradera.

10 Las normativas cada vez más restrictivas respecto al uso de disolventes orgánicos volátiles y la preocupación por fabricar revestimientos que sean, en general, respetuosos con el medio ambiente, resultan en un creciente uso de compuestos protectores basados en dispersiones acuosas poliméricas. Además, la protección de sustratos tan variados como los metálicos o plásticos requiere el uso de revestimientos basados en dispersiones que, en particular, ofrecen un excelente rendimiento en términos de adhesión, resistencia química y mecánica y, en especial en el caso de revestimientos metálicos, una elevada resistencia a la corrosión.

15 La técnica actual ya ofrece diversas soluciones y, en particular, en el ámbito de las dispersiones acuosas poliméricas para revestimientos acuosos que protejan sustratos metálicos. Sin embargo, estos revestimientos no alcanzan los niveles de rendimiento necesarios para el presente invento.

20 La patente europea EP-221.498 presenta el uso de dispersiones acuosas poliméricas en revestimientos anticorrosivos con o sin un nivel reducido de tensoactivos gracias a la introducción de un comonomero de alquilo y fosfato copolimerizable. Esta dispersión no contiene monómeros funcionales específicos como los del presente invento, que resultan necesarios para lograr un nivel de rendimiento satisfactorio, en especial en términos de calidad de adhesión o dispersión del pigmento.

25 Finalmente, la patente europea EP-1.193.298 presenta dispersiones acuosas poliméricas para revestimientos anticorrosivos brillantes con la presencia de monómeros de ácidos fuertes, en las que dichos ácidos fuertes representan más del 45% en peso del total de los ácidos. Sin embargo, los revestimientos obtenidos no son aptos, en especial en cuanto a la resistencia a la niebla salina y a la estabilidad de la formulación del revestimiento.

30 No obstante, ninguno de estos documentos que reflejan el estado de la técnica actual proporciona una solución satisfactoria al problema de la protección mediante revestimientos pigmentados o no pigmentados de sustratos tan variados como metales o plásticos que, además, ofrezca un excelente nivel de rendimiento en términos de estabilidad de la formulación del revestimiento y, en especial, de la dispersión del pigmento, del efecto protector frente a ataques mecánicos o químicos y de la adhesión.

35 El presente invento supera las insuficiencias y desventajas de los revestimientos existentes según el estado de la técnica actual al proporcionar, como parte central del presente invento, una dispersión acuosa polimérica específica para revestimientos que brinden protección mecánica o química a sustratos tan variados como metales y plásticos con un mejor rendimiento en su uso.

40 Así pues, la dispersión acuosa polimérica específica de conformidad con el presente invento es especialmente indicada para la preparación de revestimientos pigmentados o no pigmentados de naturaleza hidrofóbica que brinden protección mecánica o química y cumplan satisfactoriamente las necesidades y requisitos siguientes:

- 45 - Un buen efecto protector frente a agua y agentes corrosivos.
- 50 - Una buena resistencia química frente a agentes como ácidos y bases, grasas y aceites minerales y vegetales, incluidos combustibles y disolventes orgánicos.
- Un buen perfil de propiedades mecánicas, caracterizado por un buen compromiso entre dureza y flexibilidad.
- 55 - Una buena adhesión a diversos sustratos, en especial a sustratos metálicos, tras la exposición a condiciones muy exigentes, en concreto exposición a la humedad y a entornos corrosivos; esta adhesión debe proporcionar una protección duradera.
- 60 - En el caso de la aplicación en sustratos metálicos, debe proporcionar un efecto antiherrumbre.
- Finalmente, la formulación del revestimiento utilizada para la aplicación específica debe tener una buena estabilidad.

65 El primer objeto del presente invento es una dispersión acuosa polimérica específica en cuanto a la composición y a las proporciones de los monómeros y demás compuestos implicados. Esta dispersión puede ser reticulable según su composición durante la fase filmógena.

ES 2 290 907 T3

Un segundo objeto del presente invento consiste en un proceso para la preparación de dicha dispersión.

Otro objeto del presente invento es un compuesto protector que incluye como mínimo una dispersión acuosa polimérica de conformidad con el presente invento.

Otro objeto adicional del presente invento es el uso de dichas dispersiones en compuestos protectores que brinden protección a sustratos metálicos o plásticos.

Finalmente, el último objeto del presente invento consiste en los citados sustratos revestidos como mínimo por un compuesto protector tal y como se define de conformidad con el invento.

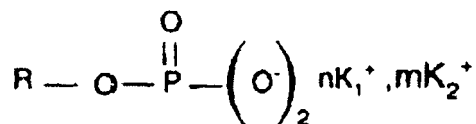
El primer objeto del presente invento es una dispersión acuosa polimérica que se puede obtener de una mezcla de monómeros que, en peso, incluye los siguientes:

- a) 100 partes de como mínimo un monómero con insaturaciones etilénicas que no incluya un grupo iónico;
- b) Entre 0,5 y 15, preferiblemente entre 1 y 10, de forma todavía más preferente entre 2 y 8 y, de forma ideal, entre 2 y 7 partes de como mínimo un monómero con insaturaciones etilénicas que incluya por lo menos un grupo funcional carboxilo o anhídrido carboxílico;
- c) Como mínimo un monómero con insaturaciones etilénicas que incluya por lo menos una segunda función seleccionada del grupo formado por fosfato, fosfonato y fosfinato, en una cantidad tal que el cociente $c/(b+c)$ varíe de 0,05 a 0,4, preferiblemente de 0,1 a 0,4 y, de forma todavía más preferente, de 0,1 a 0,25;
- d) De 0 a 2 y, preferiblemente, de 0,05 a 1,5 partes de como mínimo un monómero con insaturaciones etilénicas que incluya por lo menos un grupo funcional alcoxisilano;
- e) De 0 a 5 partes de como mínimo un monómero con insaturaciones etilénicas que incluya por lo menos un grupo funcional carbonilo activo u otro grupo funcional que reaccione con un grupo funcional aldehído, como un derivado de ureido, morfolina, imidazolina, oxazolidina, aziridina o un grupo funcional amina;
- f) De 0 a 10 y, preferiblemente, de 2 a 8 partes de como mínimo un monómero con insaturaciones etilénicas que incluya por lo menos un grupo funcional seleccionado de entre el hidroxilo y la amina primaria o secundaria o bien que incluya un grupo precursor de dicho grupo funcional.

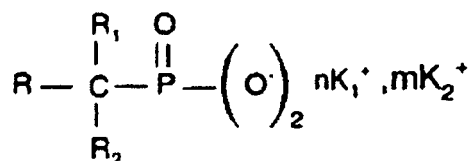
Por lo general, el tipo de monómero con insaturaciones etilénicas a), que no incluye un grupo iónico, se puede escoger de entre aquellos monómeros que sean de naturaleza hidrofóbica y, en especial, de entre los siguientes: estireno y sus derivados, como viniltoluenos (orto-, meta- o para-), α -metilestireno, tert-butilestireno, para-butilestireno y para-decilestireno; ésteres (met)acrílicos de alcohol C_1 a C_{18} ; acrilonitrilo; y ésteres de vinilo, como los del ácido versático. Preferiblemente, se seleccionan del grupo formado por el estireno y sus derivados, el met(acrilato) de metilo, el met(acrilato) de butilo, en particular, (met)acrilato de n-iso-tert-butilo, el acrilato de 2-etilhexilo y el acrilonitrilo.

Algunos ejemplos de monómeros con insaturaciones etilénicas de tipo b), que incluyen como mínimo un grupo funcional carboxilo o anhídrido carboxílico, son los siguientes: ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido crotónico, ácido isocrotónico y ácido vinilbenzoico y, preferiblemente, ácidos (met)acrílico, maleico, fumárico e itacónico y sus anhídridos.

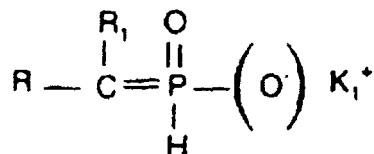
El monómero con insaturaciones etilénicas de tipo c), que incluye como mínimo una segunda función, puede ser un portador de un grupo funcional de tipo fosfato, de conformidad con la fórmula general siguiente:



o de tipo fosfonato:



o de tipo fosfinato:



donde:

- R es un radical orgánico, que incluye un grupo con insaturaciones etilénicas, que puede ser un grupo (met) acrílico, vinilo o alilo. Dicho radical orgánico R también puede incluir de forma adicional en su estructura una cadena polialcoxilada, que consta de unidades de alcoxi seleccionadas de entre el oxietileno (OE) y el oxipropileno (OP), preferentemente oxietileno (OE), con un número de unidades alcoxi que oscila entre 1 y 30 y, preferiblemente, entre 1 y 10;
- R₁ y R₂ pueden ser hidrógeno (H) o un alquilo C₁-C₂; y
- K₁⁺ y K₂⁺ son un H⁺ o un catión metálico alcalinotérreo monovalente, mientras que n y m son iguales a 0, 1 ó 2, de tal modo que n + m = 2.

De forma más específica, los monómeros de tipo c) se pueden seleccionar de entre los (met)acrilatos de alquilo y los de alquilo alcoxilados con un grupo fosfato terminal que, preferiblemente, es una mezcla de monoester/diester con una predominancia de ester, con la naturaleza y el número de unidades de alcoxi definidos con anterioridad en el caso del radical R, un monoester de (met)acrilato de fosfato de alquilo, preferiblemente fosfato de etilmetacrilato, (met)acrilatos de polioxialquileo, preferentemente el monoester de 2-(metacriloxi)etilo fosfórico y el monoester de (metacriloxi)polioxietileno fosfórico con entre 1 y 10 unidades etoxi.

Por cada 100 partes de a), la composición de la dispersión acuosa puede incluir hasta 2 y, preferiblemente, entre 0,1 y 1,5 partes de como mínimo un monómero con insaturaciones etilénicas d) que incluya por lo menos un grupo funcional alcoxisilano hidrolizable. Este monómero se añade durante la polimerización y se selecciona de entre los derivados metacriloxisilanados, como γ -metacriloxipropil-trimetoxisilano, -trisisopropoxisilano o -trietoxisilano.

La dispersión acuosa de conformidad con el presente invento puede ser una dispersión reticulable mediante reacciones selectivas favorecidas durante la fase filmógena. En este caso, también puede contener entre 0 y 5 partes en peso de como mínimo un compuesto polifuncional que incluya por lo menos dos grupos funcionales hidrazida, amina o aldehído, o bien un grupo precursor de dichos grupos funcionales; estos se añaden después de que la dispersión se haya preparado mediante polimerización en emulsión. Un compuesto de tipo hidrazida como éste se puede obtener mediante la reacción de un ácido policarboxílico con hidrazina y, preferiblemente, es de tipo bishidrazida de ácido adípico.

Asimismo, la composición de la dispersión acuosa también puede incluir de forma opcional como mínimo un compuesto e) que contenga por lo menos un grupo funcional carbonilo activo u otro grupo funcional que reaccione con un grupo funcional aldehído, como un derivado de ureido, morfolina, imidazolina, oxazolidina, aziridina o un grupo funcional amina. El grupo funcional carbonilo activo se define como un grupo funcional carbonilo de tipo aldehído o cetona no enólico, como el que se encuentra en la (met)acroleína, cetona de metilvinilo y acrilamida de diacetona, o de tipo enólico, como en los (met)acrilatos o (met)acrilamidas de acetoacetoxialquilo o en los (met)acrilatos o (met)acrilamidas de acetoacetamidoalquilo, como por ejemplo el (met)acrilato de acetoacetoxietilo y el metacrilato de acetoacetoxiamidoetilo. El compuesto de tipo e) que incluye un grupo carbonilo activo, u otro grupo funcional que reaccione con un grupo funcional aldehído, se escoge preferiblemente de entre la acrilamida de diacetona (DAAM) y el metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEMA). Dichos grupos funcionales que reaccionan con un grupo funcional aldehído se definen en el párrafo 11 de la patente estadounidense US-2004/0198903-A1. Los compuestos de tipo e) incluyen, además de los compuestos de tipo AAEMA, derivados del tipo ureido, como metacrilato de 2-(etilenoureido) etilo o (met)acrilato de 2-ureidoetilo, u otros derivados de morfolina, como N-[2((met)acriloxi)etil]morfolina-2-ona, derivados de imidazolina, como 2-metil-1-vinil-2-imidazolina, derivados de oxazolidina, como (met)acrilato de 2-(3-oxazolidinil)etilo, aziridina o un grupo funcional amina, como metacrilato de dimetilaminoetilo (DAMAME).

La presencia del compuesto e), que incluye como mínimo un grupo funcional carbonilo activo u otro grupo funcional que reaccione con un grupo funcional aldehído, en un compuesto que ya contenga el compuesto polifuncional antes citado contribuye a las propiedades de adhesión de la película en determinados sustratos. También puede dar lugar a una reacción con un compuesto polifuncional hidrosoluble o hidrodispersable que:

- contenga como mínimo dos grupos funcionales hidrazida, amina o aldehído o un grupo precursor de dicho grupo funcional, que pueda reaccionar con un grupo funcional carbonilo activo si este último se define como un grupo funcional carbonilo de tipo cetona o no enólico;

ES 2 290 907 T3

- contenga como mínimo dos grupos funcionales hidrazida o amina o un grupo precursor de dicho grupo funcional, que pueda reaccionar con un grupo funcional carbonilo activo si este último se define como un grupo funcional carbonilo de tipo enólico; o

5 - contenga como mínimo dos grupos funcionales aldehído o un grupo precursor de dicho grupo funcional, que pueda reaccionar con otro grupo funcional reactivo, como un derivado de ureido o un derivado de morfolina, imidazolina, oxazolidina, aziridina o un grupo funcional amina.

10 El compuesto hidrosoluble o hidrodispersable se añade a la dispersión polimérica durante la polimerización o después de la misma. Esta reacción, favorecida durante la fase filmógena, supone la reticulación de los polímeros de la dispersión y, por lo tanto, aumenta la resistencia mecánica y química así como las propiedades protectoras del revestimiento. El compuesto de tipo hidrazida se puede obtener de la reacción de un ácido policarboxílico con hidrazina y, preferiblemente, es de tipo bishidrazida de ácido adípico.

15 Asimismo, la presencia en la mezcla monomérica de la dispersión de un monómero con insaturaciones etilénicas f), que incluye un grupo funcional hidroxilo, un grupo funcional amina primaria o secundaria o un grupo precursor de dicho grupo funcional, posibilita la reticulación de la película protectora durante el secado mediante la adición de otros compuestos reactivos funcionales de poliisocianato, resina de melamina formaldehído, de tipo alcoxisilano polifuncional o (poli)epoxi, como un epoxialcoxisilano. También se puede introducir reticulación externa mediante una poliaziridina o carbodiimida que también reaccione con los grupos carboxilo presentes en el polímero en dispersión. Por lo general, estos compuestos correactivos se introducen en el compuesto protector durante la preparación o bien inmediatamente antes de su uso.

25 Entre los monómeros con insaturaciones etilénicas preferentes cabe citar el metacrilato de tert-butilaminoetilo (TBAEMA) y los (met)acrilatos de hidroxialquilo, preferiblemente con alquilo C₂-C₄, como metacrilato de 2-hidroxi etilo (HEMA).

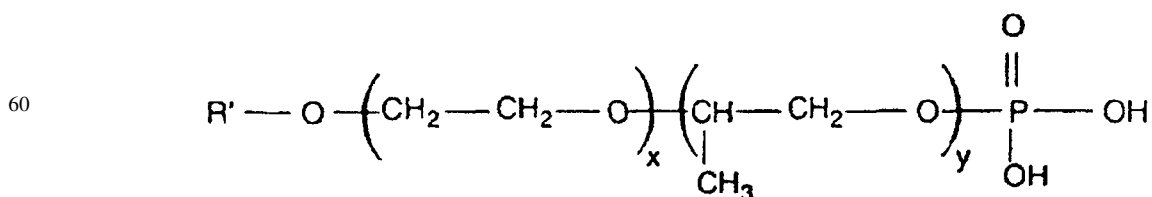
30 Los aditivos de alcoxisilano incluyen como mínimo un grupo Si-O-C hidrolizable y un grupo Si-O-X, donde X incluye un grupo orgánico que reacciona con un grupo funcional presente en el polímero en dispersión, preferiblemente un grupo amina o epoxi. Entre los epoxisilanos destaca el γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano y el β -(3,4-epoxiciclohexil) etiltrimetoxisilano; entre los aminosilanos, la bis[γ -(trimetoxisilil)propil]amina, el [N-(β -aminoetil)- γ -aminopropil] metildimetoxisilano, el [N-fenil- γ -aminopropil]trimetoxisilano, el (γ -aminopropil)trimetoxisilano, soluciones acuosas de aminoalquilsilicona, el (γ -aminopropil)trimetoxisilano, el [N-(β -aminoetil)- γ -aminopropil]trimetoxisilano o el triaminosilano organofuncional. Estos aditivos se pueden añadir tras la polimerización y el enfriamiento de la dispersión o bien durante la preparación del compuesto protector.

40 La polimerización de la dispersión acuosa se puede llevar a cabo mediante un proceso de emulsión semicontinua que los expertos en la técnica conocerán bien. En el transcurso de la reacción también hay implicadas diversas materias primas presentes en el compuesto, como por lo menos un iniciador de polimerización radical estándar y como mínimo un agente tensoactivo.

45 El agente tensoactivo puede ser de tipo aniónico o no iónico o bien una combinación de como mínimo un agente tensoactivo aniónico y por lo menos un agente tensoactivo no iónico. Es preferible que su presencia a nivel global oscile entre 0,5 y 5 y, de forma todavía más preferente, entre 1 y 3 partes por cada 100 partes de a). Este agente tensoactivo puede incluir un agente de insaturación α , β -etilénico que permita su copolimerización con los monómeros a), b), c), d), e) y f).

50 Los agentes tensoactivos aniónicos se seleccionan del grupo formado por sulfatos, sulfatos de éter, sulfonatos o fosfatos de alcoholes grasos alcoxilados. Por su parte, los agentes tensoactivos no iónicos se seleccionan del grupo formado por alcoholes grasos etoxilatados, derivados de alquilfenol etoxilatados y copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno. Los agentes tensoactivos también pueden resultar de una combinación de como mínimo un agente tensoactivo aniónico y por lo menos un agente tensoactivo no iónico como los descritos con anterioridad.

55 Los agentes tensoactivos aniónicos más indicados son fosfatos de alquilo alcoxilados en los que las unidades de alcoxi son de tipo etoxi o propoxi con la siguiente estructura estándar:



65 El grupo R' puede ser el residuo alquilo de un alcohol graso que puede incluir un agente de insaturación α , β -etilénico con una cadena que puede ser lineal o ramificada. Presenta una distribución de cadena de hidrocarburo, y el número de moléculas de carbono que contiene oscila entre 8 y 18.

ES 2 290 907 T3

Preferiblemente, R' es el residuo de un alcohol graso saturado con un número de moléculas de carbono que oscila entre 12 y 14.

Los agentes tensoactivos más indicados son de tipo fosfato de ester de poliéter de alquilo alcoxilados con R' como C₁₂, C₁₃ o C₁₄, y en el que el alcoxi es oxietileno.

El grupo R' también puede ser un derivado de tipo alquilfenol etoxilado, generalmente octilfenol o nonilfenol etoxilado.

El grupo formado por unidades de alcoxi puede ser de tipo polioxietileno (unidades x), de tipo polioxipropileno (unidades y) o bien un copolímero que incluya un bloque de polioxietileno y un bloque de polioxipropileno, como los agentes tensoactivos poliméricos dibloque o tribloque Pluronic que comercializa BASF, donde:

x oscila entre 0 y 50;

y oscila entre 0 y 50;

y/(x+y) oscila entre 0 y 1.

El nivel de agente tensoactivo en la composición de la dispersión puede oscilar entre 0,5 y 5 partes en peso por cada 100 partes de a) y, preferiblemente, entre 1 y 3 partes en peso. Entre otros aspectos, determina el diámetro de las partículas de la dispersión.

En este intervalo de niveles, el diámetro de las partículas oscila entre 50 y 200 nm, preferiblemente entre 70 y 200 nm y, de forma ideal, entre 80 y 120 nm.

El grado de neutralización de los dos grupos funcionales ácidos del grupo fosfato de los agentes tensoactivos se ajusta antes y durante la síntesis mediante el control del pH. Preferiblemente, las polimerizaciones se llevan a cabo con un pH que oscila entre 2,5 y 9, por lo que por lo menos uno de los grupos funcionales ácidos del grupo fosfato está parcialmente neutralizado.

El agente utilizado para neutralizar los grupos funcionales fosfato es una base seleccionada del grupo formado por hidróxido potásico, hidróxido sódico, hidróxido amónico, carbonato potásico, carbonato sódico, carbonato amónico, carbonato de hidrógeno potásico, carbonato de hidrógeno sódico, carbonato de hidrógeno amónico, aminas o aminas etilicas. Las bases preferentes son aminas volátiles, como el amoníaco, o agentes neutralizadores que se descomponen sin dejar residuos inorgánicos sensibles al agua tras la fase de secado de la película de pintura, como el carbonato amónico.

Los iniciadores de la polimerización son iniciadores de la polimerización radicales que, preferiblemente, son hidrosolubles, como el persulfato sódico, el persulfato potásico o el persulfato amónico, y se utilizan solos o bien en presencia de agentes reductores, como el metabisulfito sódico, el ditionito sódico, el tiosulfato sódico, el formaldehidossulfoxilato sódico, una mezcla de sal disódica de ácido 2-hidroxi-2-sulfoacético, sulfito sódico y sal disódica de ácido 2-hidroxi-2-sulfoacético o bien una mezcla de sal disódica de ácido hidroxisulfoacético y sal disódica de ácido hidroxisulfoacético, comercializadas por Brüggemann bajo las marcas Bruggolite® FF6 y Bruggolite® FF7, respectivamente.

También se pueden utilizar iniciadores de la polimerización radicales liposolubles o parcialmente liposolubles. Estos iniciadores incluyen peróxidos o hidroperóxidos así como derivados de azobisisobutironitrilo. Los peróxidos o hidroperóxidos se utilizan en combinación con los agentes reductores antes descritos para reducir su temperatura de activación.

De conformidad con una forma alternativa del invento, la citada dispersión incluye como mínimo dos polímeros distintos con distintas temperaturas de transición vítrea T_g correspondientes:

- en forma de mezclas de partículas de diferentes polímeros;
- o bien en forma de partículas estructuradas formadas por como mínimo dos fases de distintos polímeros.

Con arreglo a otra forma alternativa preferente de la citada dispersión, y todavía de conformidad con el presente invento, dichas partículas de la dispersión polimérica están estructuradas siguiendo una estructura núcleo-corteza y con, como mínimo, uno de los monómeros b), c), d), e) o f) presentes predominantemente en una de las citadas fases. Así pues, se pueden encontrar predominantemente en la corteza o en el núcleo de la partícula, dependiendo de la aplicación y función final que se persiga.

Otra posibilidad específica de conformidad con el presente invento es una dispersión que se puede obtener de la manera siguiente:

- mediante la mezcla de como mínimo dos dispersiones de polímeros con distintas funciones y una T_g diferente; o

ES 2 290 907 T3

- en el caso de partículas estructuradas, mediante un proceso de polimerización con un mínimo de dos etapas sucesivas con diferentes compuestos monoméricos.

5 El segundo objeto del invento hace referencia a un proceso de preparación específico de la dispersión acuosa de conformidad con el presente invento tal y como se ha definido con anterioridad. En general, esta dispersión se puede obtener mediante un proceso de polimerización en emulsión semicontinua a temperaturas que oscilan entre 60°C y 90°C y, preferiblemente, entre 65°C y 85°C.

10 De forma más concreta, la dispersión de conformidad con el presente invento se puede conseguir a través de un proceso específico que incluye como mínimo las etapas siguientes:

- 15 i) Polimerización de como mínimo un compuesto monomérico tal y como se define de conformidad con el presente invento.
- ii) Opcionalmente, mezcla de como mínimo dos dispersiones acuosas obtenidas con arreglo a la etapa i), cada una de las cuales incluye polímeros con una T_g distinta.

Otra forma alternativa del proceso de preparación específico consta por lo menos de las etapas siguientes:

- 20 i) Polimerización en como mínimo una etapa de un compuesto monomérico tal y como se define de conformidad con el presente invento.
- 25 ii) Polimerización en como mínimo una etapa de por lo menos un segundo compuesto monomérico tal y como se define de conformidad con el presente invento; este segundo compuesto puede proporcionar un polímero con una T_g distinta de la de la etapa i) o incluir como mínimo uno de los monómeros b), c), d), e) o f) en una proporción predominante en uno de los citados compuestos monoméricos.

30 Durante una primera etapa, la nucleación de las partículas poliméricas se puede efectuar *in situ* mediante la introducción discontinua de una pequeña proporción de los monómeros utilizados para el proceso completo y de una cantidad suficiente de un iniciador radical o de una simiente preparada de antemano. También existe la posibilidad de iniciar directamente la segunda etapa sin tener que pasar por la etapa de nucleación.

35 La segunda etapa consiste en introducir de forma semicontinua una solución o una preemulsión de monómeros y una solución de iniciador radical. Esta segunda etapa también se puede subdividir en diversas subetapas mientras se añade una mezcla monomérica al medio de reacción. La composición de esta mezcla puede presentar diferencias en función de si el objetivo consiste en modificar la temperatura de transición vítrea T_g del compuesto inicial, optimizar la distribución de los monómeros funcionales, como los monómeros de ácidos fuertes y débiles descritos con anterioridad y los monómeros reticulantes, como los monómeros con insaturaciones etilénicas que incluyen grupos alcoxisilano, los monómeros insaturados que contienen un carbonilo activo, como la acrilamida de diacetona, o los monómeros insaturados aminados o hidroxilados, o bien para obtener una temperatura filmógena reducida del látex para así reducir el nivel de agente coalescente en la formulación.

45 Por lo tanto, se puede obtener una temperatura filmógena del látex inferior a 20°C durante la polimerización en emulsión al añadir de forma sucesiva como mínimo dos mezclas de monómeros A y B con una T_g distinta, a saber, T_{gA} y T_{gB} , que corresponden a las características siguientes:

$$-50^{\circ}\text{C} < T_{gA} < 30^{\circ}\text{C}$$

$$40^{\circ}\text{C} < T_{gB} < 130^{\circ}\text{C}$$

50 donde A representa entre el 45% y el 90% del compuesto monomérico total y B representa entre el 10% y el 55% del compuesto monomérico total.

55 A se puede añadir con anterioridad a B o viceversa, en función de la estructura de partícula que se desee.

60 Por un lado, para obtener la mejor relación entre hidrofobicidad o resistencia al agua y una facilidad de formulación equivalente a la de formulaciones habituales para aplicaciones anticorrosivas, el hecho de optimizar la eficacia de los monómeros funcionales puede resultar una ventaja. Así pues, existe la posibilidad de introducir los monómeros reticulantes, como la acrilamida de diacetona o los silanos, en el inicio de la introducción de los monómeros para concentrarlos en el núcleo de las partículas. Por otro lado, para garantizar una buena dispersión del pigmento, el hecho de introducir estos monómeros al final de la adición de monómeros puede resultar una ventaja para concentrarlos en la superficie de las partículas.

65 La tercera etapa del proceso hace referencia a la reducción de los monómeros residuales en la composición final. Para ello, se añaden de forma semicontinua diversas soluciones de iniciadores radicales con o sin activador. Tal y como se ha citado con anterioridad, estos activadores son agentes reductores.

ES 2 290 907 T3

Posteriormente, la mezcla de reacción se enfría durante la etapa final del proceso. Cuando la temperatura es inferior a 40°C, se neutraliza a un pH>7 mediante un agente neutralizador, que es una base seleccionada del grupo formado por hidróxido potásico, hidróxido sódico, hidróxido amónico, aminas o aminas etílicas. Las bases preferentes son aminas volátiles, como monoetilamina, trietilamina y, preferiblemente, amoniaco.

5

Si procede, tras el enfriamiento también se añaden los aditivos de tipo hidrazida, amina, aldehído o alcoxisilano. Dichos aditivos se introducen siguiendo un proceso específico, porque se emulsionan previamente en agua mediante un sistema tensoactivo análogo al utilizado durante la polimerización.

10

Otro objeto del presente invento consiste en un compuesto protector que incluye como mínimo una dispersión acuosa de conformidad con el invento. Este compuesto, que incluye la dispersión del invento, puede ser pigmentado o no pigmentado y de tipo imprimación o última capa de pintura. Este revestimiento es un revestimiento protector para sustratos metálicos o plásticos, una imprimación de adhesión, una imprimación anticorrosiva o un revestimiento de pintura anticorrosiva. De forma más específica, dicho revestimiento se puede aplicar en como mínimo una capa y, preferiblemente, es un revestimiento pigmentado.

15

El revestimiento se puede formular a partir de una dispersión monocomponente tal y como se define en el presente invento. Así pues, y en algunos casos, los monómeros con insaturaciones etilénicas que incluyen como mínimo un grupo funcional carbonilo activo y, de forma más específica, los monómeros de tipo acrilamida de diacetona o metacrilato de acetoacetoxietilo se pueden reticular con compuestos de tipo bisaldehído, diamina o bishidrazida de ácido adípico que también se encuentran en el látex.

20

Durante su preparación, la composición del revestimiento también puede ser objeto de la adición de compuestos de tipo poliisocianato, melamina, epoxisilano, aminosilano, epoxi, poliaziridina o carbodiimida, que se pueden reticular con los grupos de los monómeros funcionales de tipo f) introducidos previamente durante la síntesis de la dispersión y que se seleccionan de entre los monómeros con insaturaciones etilénicas aminados o hidroxilados, como los (met) acrilatos de hidroxialquilo C₂-C₄, preferiblemente metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y metacrilato de tert-butilaminoetanol (TBAEMA), o con los grupos carboxilo de los monómeros de tipo b), los grupos carboxilo residuales de conformidad con b), siendo en este caso en unas proporciones que permitan que las condiciones esenciales del invento respecto a los componentes b), c) y al cociente c/b+c se sigan respetando.

25

Las reacciones son, preferiblemente, de tipo monómero insaturado aminado/carbodiimida, monómero insaturado hidroxilado/melamina o poliisocianato.

Un objeto adicional del presente invento consiste en el uso de la dispersión como revestimiento protector de sustratos metálicos o plásticos, imprimación de adhesión, imprimación anticorrosiva o capa de pintura anticorrosiva y, de forma todavía más preferente, como revestimiento de la protección anticorrosiva de sustratos metálicos. El revestimiento de sustratos metálicos o plásticos se puede aplicar en una o varias capas y puede ser pigmentado. Por lo general, y cuando está seco, el grosor oscila entre 10 y 150 micras y, preferiblemente, entre 20 y 120 micras.

30

De conformidad con otra posibilidad del invento, la composición del revestimiento incluye la dispersión antes citada, que se obtiene de una mezcla monomérica definida con arreglo al invento y que, además, contiene hasta 10 partes en peso de, como mínimo, un monómero funcional con insaturaciones etilénicas definido con arreglo a f) y también un compuesto que reacciona con los grupos funcionales del citado monómero funcional f). Un caso particular de revestimiento no pigmentado es un barniz protector para plásticos que presenta unas buenas propiedades de adhesión y brillo.

35

Un último objeto del presente invento es un sustrato metálico o plástico revestido con por lo menos una capa de, como mínimo, un compuesto protector definido con arreglo al invento.

40

De hecho, con un horizonte en el que las normativas en el ámbito de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) serán todavía más restrictivas, el desarrollo de tecnología acuosa goza cada vez de mayor éxito en el revestimiento de metales y plásticos. En consecuencia, las dispersiones, y en particular las de tipo estireno acrílico de conformidad con el presente invento, se utilizan en compuestos protectores pigmentados o no pigmentados que se pueden aplicar en como mínimo una o, preferiblemente, dos, tres o hasta cuatro capas de entre 10 y 150 μm por capa una vez secas, como imprimación o acabado, en un sustrato expuesto a unas condiciones de funcionamiento moderadas. El uso de estos compuestos protectores está especialmente relacionado con el mercado del revestimiento de componentes de la industria de la ingeniería electromecánica, los equipos de transporte y construcción o la maquinaria agrícola y de obras, en el que se deben pintar componentes de distintas naturalezas, así como con la protección de estructuras metálicas de obras o talleres.

45

Mediante los siguientes ejemplos del invento se ponen de manifiesto, sin ningún tipo de limitación, los rendimientos de las dispersiones y revestimientos obtenidos.

50

65

ES 2 290 907 T3

I/ Materias primas

a) Materias primas que forman parte del compuesto de látex

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Compuesto	Naturaleza química
Monómeros	
ST (Atofina)	Estireno
MMA (Atofina)	Metacrilato de metilo
BMA (Atofina)	Metacrilato de butilo
2EHA (Atofina)	Acrilato de 2-etilexilo
(M)AA (Atofina)	Ácido (met)acrílico
AN	Acrilonitrilo
DAAM (DSM)	Acrilamida de diacetona
Sipomer PAM 100 (Rhodia)	Metacrilato de fosfoetoxietilo
Polysurf HP (Polysurf ADDP)	Metacrilato de fosfoetilo
Iniciadores	
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Persulfato sódico
TBHP	Hidroperóxido de t-butilo
Activadores	
SFS	Formaldehidosulfoxilato sódico
Aditivos	
Rhodafac [®] RS 610 (Rhodia)	Agente tensoactivo aniónico: fosfato de alquilo etoxilatado (6 EO) en una solución al 25%, con fórmula $\text{C}_{13}\text{H}_{27}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ y neutralizado a pH = 7 (amoníaco)
Disponil A 3065 (Cognis)	Agente tensoactivo no iónico: alcohol graso $\text{C}_{12}-\text{C}_{14}/\text{EO}:30$
Diversos	
Acticide LA (Thor)	Biocida
AABH (DSM)	Bishidrazida de ácido adipico (solución al 8% en agua)

65

ES 2 290 907 T3

b) Materias primas que forman parte de la formulación de la imprimación

Constituyente	Función	Naturaleza química	Proveedor
Kathon LXE	Biocida	Metilcloroisotiazolinona y Cloroisotiazolinona	Röhm & Haas (EE.UU.)
Byk 151	Agente de dispersión de pigmento	Sal de alquilamonio de una solución polimérica polifuncional	Byk (Alemania)
Surfynol 104PG	Agente humectante	Solución de octinediol en PG	Air Products
Tiona RCL 535	Pigmento	Dióxido de titanio	Millenium (Reino Unido)
Heucophos ZCPP	Pigmento activo anticorrosivo	Mezcla de fosfoaluminosilicato de calcio y zinc	Heubach (Alemania)
Plastorit micro	Tapaporos	Combinación natural de mica y cuarzo	Luzenac-Naintsch
Byk 024	Aditivo antiespumante	Producto de silicona	Byk
Emadox NA	Aditivo antiherumbre superficial	Solución de nitrito sódico	Labema (Francia)
Texanol	Agente coalescente	Isobutirato de trimetilpentanodiol	Eastman (EE.UU.)
Aquaflow NLS 200	Espesante asociativo no iónico	Poliol poliéter modificado hidrofóticamente	Hercules-Aqualon
Acrysol RM2020	Espesante asociativo no iónico	Poliuretano poliéter modificado hidrofóticamente	Röhm & Haas
Tego Foamex 7447	Agente despuante	Compuesto de silicona	Degussa-Tego

III Composición y uso de los látices

40 Ejemplo Ia

Se calentó a 85°C un recipiente que contenía 79 partes de agua y 1,30 partes de Rhodafac® RS 610 (Rhodia), con un contenido sólido del 25%, neutralizado previamente a un pH de 9-10 con un 28% de amoníaco en solución acuosa.

45 El punteado se efectuó a 85°C con un 5% de una preemulsión neutralizada a pH 4,5 con amoníaco en solución acuosa y formada por 33 partes de agua, 1,50 partes de Rhodafac® RS 610 (CS del 25%), 25 partes de metacrilato de butilo (BMA), 52 partes de estireno (ST), 19 partes de acrilato de 2-etilhexilo, 3 partes de ácido acrílico y 1 parte de PAM 100 (metacrilato de fosfoetoxietilo) y un 20% de una solución iniciadora que contenía 7 partes de agua y 0,40 partes de persulfato sódico (Na₂S₂O₈).

50 El medio de reacción se dejó agitado y calentado durante 5 minutos y, a continuación, el resto (95%) de la preemulsión y el resto de la solución de persulfato sódico se introdujeron de forma paralela durante 4 y 4,5 horas, respectivamente. Posteriormente, el medio se enfrió a 65°C.

55 Después se llevó a cabo una etapa de reducción de los monómeros residuales al introducir, de forma paralela y durante 30 minutos, una solución que contenía 1 parte de agua y 0,05 partes de (CH₃)₃COOH (CS del 70%) y una solución que contenía 1 parte de agua por 0,04 partes de activador SFS (CS del 76,6%).

60 Adiciones posteriores: adición gradual, con agitación, de una solución acuosa de Disponil A3065 (1/1 en agua) en una cantidad del 1% de Disponil A3065 activo para secar el polímero, lavado y mantenimiento de la agitación a temperatura de reacción durante un período de entre 30 y 45 minutos.

Neutralización con NH₄OH tras enfriamiento a 30°C.

65 Adición de biocida a temperatura ambiente.

ES 2 290 907 T3

Ejemplo Ib

(Contraejemplo)

- 5 El mismo proceso que en el ejemplo Ia, pero con las cantidades de ácido acrílico y PAM 100, respectivamente, ajustadas a 2 partes en peso.

Ejemplos del IIa al IVc

10

- El mismo proceso que en el ejemplo Ia. Sin embargo, las cantidades y naturalezas de los monómeros y comonómeros presentan diferencias, así como también las cantidades de ácidos acrílicos y PAM 100 o metacrilato de fosfoetilo (PEM), y es posible que haya modificaciones posteriores (véase la tabla I). Asimismo, la adición de bishidrazida de ácido adípico en los ejemplos IIa y IIc se efectuó al final del proceso, tras la neutralización con NH_4OH . En cambio, la acrilamida de diacetona del ejemplo IIa se introdujo después de que se añadieran los monómeros.

Los ejemplos IIc, IIIc, IVb y IVc escapan al ámbito del invento.

20 Ejemplo V

Prueba efectuada de conformidad con el ejemplo 3, muestra de polímero 7, de la patente europea EP-1.193.298-A1, páginas 7 y 8 (véase la tabla I).

25 *III/ Aplicación y pruebas de las películas*

1/ Formulaciones de imprimaciones metálicas, últimas capas de pintura DTM y barnices

- A continuación se recogen las formulaciones de: a) imprimadores metálicos; b) última capa de pintura DTM (directa sobre el metal); y c) barnices sobre los que se realizan las pruebas de evaluación.

35

(Tabla pasa a página siguiente)

40

45

50

55

60

65

ES 2 290 907 T3

Formulación	a) Imprimación	b) Última capa de pintura DTM	c) Barniz
Constituyentes	Cantidad (g)	Cantidad (g)	Cantidad (g)
Látex (CS del 45%)	-		888,9
Dispersión pigmentada			0
Agua	100,1	58,3	-
Kathon LXE	1,4	0,2	-
Byk 151	6,6	6,9	-
Surfynol 104 PG 50	2,4	-	-
Tego LA-W1006	-	2,0	4,5
Éter de butilglicol	-	19,8	44,4
Amoniaco en solución acuosa al 20%	1,0	0,9	-
Tiona RCL 535	79,9	242,0	-
Heucophos ZCPP	60,7	-	-
Plastorit MICRO	109,2	-	-
Byk 024	1,0	1,0	-
Emadox NA	3,5	3,6	-
Adición con agitación moderada			
Látex (CS del 45%)	574,9	610,2	-
Texanol	31,8	25,7	62,2
Aquaflow NLS 200	1,5	-	-
Acrysol RM-2020	4,5	5,2	-
Byk 024	1,0	1,0	-
Tego Foamex 7447	1,0	1,0	-
Agua	19,5	22,2	-

Características	Imprimación	Última capa de pintura DTM	Barniz
Densidad	1,24	1,26	
Contenido sólido en peso (%)	51,74	52,6	
Contenido sólido por volumen (%)	40,0	40,0	

ES 2 290 907 T3

Características de la película	Imprimación	Última capa de pintura DTM	Barniz
Densidad	1,60	1,65	
PVC (con coadyuvante)	24,41	18,5	0
PVC (sin coadyuvante)	25,0	19,0	0

2/ Aplicación y pruebas de los revestimientos

2/a Imprimaciones metálicas

Poder de cubrición (RY): la calidad de la dispersión del pigmento se evaluó a partir de la opacidad o poder de cubrición de la película aplicada a una tabla Leneta blanco/negro 2A. El poder de cubrición RY es la relación de contraste RY calculada a partir de los valores de Y medidos en la película de pintura, aplicada como capa húmeda de 150 μm , respecto a las partes negras y blancas, respectivamente, de la tabla Leneta (% de Y de la película aplicada a la parte negra/% de Y de la película aplicada a la parte blanca).

Resistencia a la niebla salina continua: las imprimaciones se aplicaron en forma de película con un grosor de unas 75 μm (película seca) a paneles de acero laminados en frío deslustrados, con referencia Q-Panel S36 (Labomat). Tras secarse a temperatura ambiente durante cuatro días y a 50°C durante 72 horas, las muestras de prueba se acondicionaron a 23°C y a una humedad relativa del 50% durante 24 horas y, a continuación, se sometieron a curado acelerado durante 240 horas con niebla salina de conformidad con la norma NF ISO 9227.

Se emplearon dos métodos para evaluar la formación de ampollas y la oxidación:

- en una parte no entallada;
- evaluación de la formación de ampollas de conformidad con la norma ISO 4628/2 y evaluación de la oxidación de conformidad con la norma ISO 4628/3;
- en una parte entallada en cruz, la corrosión se evaluó mediante dos métodos:
 - grosor de la línea de óxido: medición del ancho (en mm) de la franja de óxido
 - ampollas: medición del ancho (en mm) de la zona levantada por las ampollas

Tras dos horas de acondicionamiento a 23°C y a una humedad relativa del 50%, la adhesión de la película al sustrato se sometió a prueba con arreglo a la norma ISO 2409 en la zona no entallada al realizar un corte transversal en dicha región y quitar una cinta adhesiva 3M 610. La adhesión a la parte entallada en cruz se evaluó al quitar la cinta adhesiva aplicada directamente a la zona entallada.

Todos los resultados obtenidos de las imprimaciones se recogen en la tabla II/a.

2/b Última capa de pintura DTM brillante

Los látices utilizados como pintura brillante con un PVC = 19 de conformidad con la formulación 1/b) se evaluaron del modo siguiente:

Brillo: el brillo de las películas húmedas aplicadas con un grosor de 200 μm sobre vidrio se midió tras una semana de secado en condiciones controladas (25°C/HR del 50%) con un medidor del brillo micro-TRI-gloss.

Resistencia a la niebla salina continua: las pinturas se sometieron a prueba mediante dos sistemas distintos:

- Un sistema de última capa de pintura directa sobre el metal (DTM): las pinturas aplicadas directamente sobre el metal con un grosor de unas 50 μm en paneles con referencia Q-Panel S-36 (véase el apartado 2/a)).
- Un sistema de imprimación + última capa de pintura (PR/TC): tras 24 horas de secado, las últimas capas de pintura aplicadas con un grosor de unas 30 μm sobre una imprimación formulada con el látex del compuesto IId de la tabla I; la propia imprimación se aplicó con un grosor de unas 50 μm en paneles Q-Panel S 36.

ES 2 290 907 T3

Las muestras de prueba se acondicionaron, curaron y evaluaron tal y como se ha descrito con anterioridad en el caso de las imprimaciones.

Todos los resultados obtenidos de las últimas capas de pintura DTM se recogen en la tabla II/b.

2/c Barnices

El barniz formulado con el látex del compuesto IIIId de la tabla I se diluyó con agua hasta una viscosidad FC4 de 31 segundos y un contenido sólido del 39% según el viscosímetro de Ford. El barniz se aplicó mediante un aplicador espiral como película húmeda de 50 μm de grosor sobre una lámina de polipropileno transparente a la que se había aplicado un tratamiento corona y sobre poliestireno de alta resistencia a los impactos (HIPS). Tras 15 minutos de secado en condiciones ambientales, la película se colocó en un horno durante 30 minutos a 50°C. Acto seguido, se acondicionó durante 60 horas a 23°C y a una humedad relativa del 50% antes de la realización de las pruebas.

La película obtenida era transparente y uniforme, con una clasificación de dureza al rayado con lápiz HB.

La película en cuestión era flexible y soportaba el plegado alterno respecto a la altura de la lámina de polipropileno sin que aparecieran grietas ni se produjera deslaminación en el pliegue. También se demostró su adherencia al HIPS mediante la prueba en la que se realiza un corte transversal y se quita una cinta 3M 610.

Prueba de agrupamiento en bloque: dos películas se prensaron juntas, cara a cara, a una determinada temperatura y presión, durante un período determinado y, luego, se separaron y se evaluaron los daños. El resultado se expresó en una escala del 1 al 5, donde 1 significa que las dos películas se adhirieron entre sí y no se produjeron daños al separarlas y 5 significa que no se produjo unión alguna.

- Agrupamiento en bloque tras 16 horas a 23°C y una humedad relativa del 50% bajo una carga $P = 1 \text{ kg/cm}^2$: el resultado en la escala es igual a 5, lo que significa que no se produjo unión alguna.
- Agrupamiento en bloque tras 72 horas a 60°C y una humedad relativa del 70% bajo una carga $P = 0,5 \text{ kg/cm}^2$: el resultado en la escala es igual a 1, lo que significa que ambas películas se adhirieron entre sí y no se produjeron daños al separarlas.

La película resultante era resistente a las sustancias químicas siguientes:

- Etanol al 100% sobre polipropileno: la película resistió durante 30 minutos, pero tras un contacto prolongado se produjeron manchas.
- Etanol al 100% sobre HIPS: tras 10 frotamientos dobles con un fieltro impregnado con disolvente, la superficie de la película presentó un aspecto mate.
- Solución concentrada de detergente industrial (Teepol y limpiacristales): la película resistió durante 24 horas sin que aparecieran manchas.
- Crema de manos: la película resistió durante 7 horas, pero aparecieron manchas tras un contacto prolongado.

3/ Comentarios sobre los resultados

3/a Imprimaciones metálicas

Los resultados que se recogen en la tabla IIa ponen de manifiesto la necesidad de que el polímero tenga un nivel suficientemente elevado de ácido, predominantemente ácido carboxílico, para lograr un rendimiento satisfactorio, en especial en lo que a dispersión del pigmento y estabilidad de la formulación se refiere. Este nivel se determina mediante la hidrofobicidad de los comonomeros y el PVC del revestimiento. La introducción de un sistema de reticulación covalente en el compuesto IIa incrementó el efecto protector del revestimiento.

3/b Última capa de pintura DTM

Los látices del invento utilizados en una formulación de última capa de pintura brillante, aplicados tanto mediante un sistema DTM como mediante un sistema PR/TC, mostraron una mejor resistencia frente a la corrosión que un látex representativo disponible en el mercado para su aplicación sobre metales, denominado material de referencia (MR) en la tabla IIb, pero también que otros látices con una composición similar y con un cociente relativo de ácido fuerte $(c/b+c)$ superior a 0,4.

3/c Barnices

El látex del compuesto IIIId mostró un buen nivel de rendimiento cuando se aplicó tanto a metales como a plásticos.

Tabla I:

Ej.	Compuesto										Parámetros					Características				
	CS	MMA	AN	BMA	2EHA	AA o MAA*	PAM 100 o Poly-surf HP**	DAAML	AABH, añadido posteriormente	b+c	c/(b+c)	CS (%)	Ø (nm)	pH	TFM (° C)	T _g (° C)				
Ia	52			25	19	3	1			4	0,25	44,1	89	8,5	41	31				
Ib	52			25	19	2	2			4	0,50	45,2	75	8,5	40	30				
IIa	9			25	19	4	1	2	1,6	5	0,20	45,5	79	8,0	42	34				
IIb	51			25	19	4	1			5	0,20	45,4	81	8,1	45	30				
IIc	51			25	19	1,5	3,5			5	0,70	44,6	72	8,1	41	30				
IId	51			25	19	6	1		0,25	7	0,14	44,0	87	8,2	41	30				
IIe	51			25	19	6	1			7	0,14	44,4	87	8,2	41	30				
IIIf	46			26	19	7	1			8	0,12	44,5	118	8,0	41	31				
IIIf	37	30			26	6	1			7	0,14	44,4	100	8,0	51	34				
IIIa	33			51	11	4*	1			5	0,20	44,9	94	8,0	42	33				
IIIb	33			51	11	4	1			5	0,20	44,2	155	8,2	33	31				
IIIc	33			51	11	2*	3			5	0,60	45,0	95	8,2	33	32				
IIId	32			50	10	5	1	2	1,6	6	0,17	45	90	7,7	44	34				

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

IVa	27		25		43	4*	1		5	0,20	44,2	81	8,1	32	3
IVb	27		25		43	2,5*	2,5*		5	0,50	44,1	83	7,7	34	2
IVc	27		25		43	2,5*	2,5		5	0,50	43,7	93	8,0	30	2
V	29,8	2,92	19,5		43,9	1*	2,85**		3,85	0,74	47,1	108	8,3	20	0

CS = Contenido sólido

Ø = Diámetro de las partículas

pH = pH del látex tras la neutralización

TFM = Temperatura filmógena mínima

Tv = Temperatura de transición vítrea

Tabla IIa: rendimiento de los látices como formulaciones de imprimaciones

Ej.	b+c	c/(b+c)	Síntesis	Estabilidad de la imprimación	Opacidad RY	Niebla salina continua					Parte entallada en cruz		
						Índice de formación de ampollas (de 0 a 5)	Densidad de formación de ampollas (de 0 a 5)	Oxidación (de 0 a 5)	Adhesión (de 0 a 5)	Grosor de la línea de óxido (mm)	Ancho de las ampollas (mm)		
Ia	4	0,25	B	MM	90,3	0	0	0	3	0	<5		
IIa	5	0,20	MB	MB	90,9	2	1	0	2	0,1	<15		
IIb	5	0,20	MB	MB	91,5	4	3	2	1	0,1	>20		
IIc	5	0,70	MB	MM	90,1	1	1	0	4	0	<5		
Ib	4	0,50	MB	BB	90,3	0	0	0	4	0,3	<3		
IId	7	0,14	MB	B	91,6	0	0	0	5	0	<3		
IIf	7	0,14	MB	MB	91,4	1,5	1	0	5	0	<3		
IIg	8	0,12	B	BB	91,7	1	3	0	4	0	<10		
IIh	7	0,14	BB	B	92,2	2	2	0	5	0	<5		
IIIa	5	0,20	MB	M	89,9	0	0	0	5	0,1	<6		
IIIb	5	0,20	B	MB	90,4	1	1	0	5	0	<4		
IIIc	5	0,60	M-BB	MM	89,6	1,5	3	1	5	0,1	>20		
IVa	5	0,20	MB	B	92,1	0	0	0	0	0	0		
IVb	5	0,50	B	MB	92,6	3	3	2	0,5	0,5	<5		
IVc	5	0,50	MB	BB	90,9	3,5	3	1	1	1,5	<6		
V	3,85	0,74	B	BB	92,6	2,5	5	5	4	1,5	>20		

Estabilidad del pigmento y síntesis: MB = Muy buena, B = Buena, BB = Bastante buena, M = Mediocre, !!! = Muy mediocre

Adhesión de conformidad con la norma ISO 2409: 0 = sin desprendimiento

Clasificación de la formación de ampollas de conformidad con la norma ISO 4628/2

Densidad de la formación de ampollas de conformidad con la norma ISO 4628/2

Oxidación de conformidad con la norma ISO 4628/3

Tabla I Ib: rendimiento de los látices como formulaciones de última capa de pintura (DTM y

PR/TC)

Ej.	b+c	c/(b+c)	Brillo 20° (%)	Resistencia a la niebla salina continua en el sistema DTM			Parte entallada en cruz		
				Índice de formación de ampollas (de 0 a 5)	Densidad de formación de ampollas (de 0 a 5)	Oxidación (de 0 a 5)	Adhesión (de 0 a 5)	Grosor de la línea de óxido (mm)	Ancho de las ampollas (mm)
Ia	4	0,25	46	1	3	0	4	1	10
Ib	4	0,50	57	2	2	0	5	1,5	15
IIIa	5	0,20	51	0	0	0	4	1	10
IIIb	5	0,20	50	1	3	1	5	1	>20
IIIc	5	0,60	38	2	5	2	5	1	>15
IIId	6	0,17	29	2	3	4	0	0,5	10
V	3,85	0,74	54	5	4	3	5	1	>15
MR			51	4	5	4,5	5	1	>15

Ej.	b+c	c/(b+c)	Brillo 20° (%)	Resistencia a la niebla salina continua en el sistema PR/TC			Parte entallada en cruz		
				Índice de formación de ampollas (de 0 a 5)	Densidad de formación de ampollas (de 0 a 5)	Oxidación (de 0 a 5)	Adhesión (de 0 a 5)	Grosor de la línea de óxido (mm)	Ancho de las ampollas (mm)
Ia	4	0,25	46	1	2	0	0	1	2
Ib	4	0,50	57	0	0	0	0	12	0
IIIa	5	0,20	51	0	0	0	0	0,2	2
IIIb	5	0,20	50	0	0	0	0	1	0
IIIc	5	0,60	38	0	0	1	3	1	0
IIId	6	0,17	29	1	1	0	0	0,5	10
V	3,85	0,74	54	0	0	0	5: fallo en la superficie de contacto de la imprimación/última capa de pintura	1	3
MR			51	1	2	0	5	1	3

REIVINDICACIONES

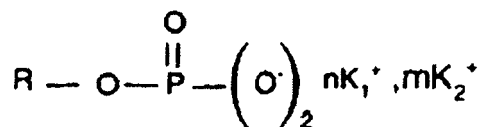
1. Una dispersión acuosa polimérica, **caracterizada** por que dicho polímero se puede obtener de una mezcla de monómeros que incluye, en peso, los siguientes: a) 100 partes de como mínimo un monómero con insaturaciones etilénicas que no contenga un grupo iónico; b) entre 0,5 y 15 partes de como mínimo un monómero con insaturaciones etilénicas que contenga por lo menos un grupo funcional anhídrido carboxílico o carboxilo; c) como mínimo un monómero con insaturaciones etilénicas que contenga por lo menos una segunda función seleccionada del grupo formado por fosfato, fosfonato y fosfinato, en una cantidad tal que el cociente $c/(b+c)$ varíe entre 0,05 y 0,4; d) entre 0 y 2 partes de como mínimo un monómero con insaturaciones etilénicas que contenga por lo menos un grupo funcional alcoxisilano; e) entre 0 y 5 partes de como mínimo un monómero con insaturaciones etilénicas que contenga por lo menos un grupo funcional carbonilo activo u otro grupo funcional que reaccione con un grupo funcional aldehído, como un derivado de ureido, morfolina, imidazolina, oxazolidina, aziridina o un grupo funcional amino; f) entre 0 y 10 partes y, preferiblemente, entre 2 y 8 partes de como mínimo un monómero con insaturaciones etilénicas que contenga por lo menos un grupo funcional seleccionado de entre los grupos hidroxilo y amina primaria o secundaria o bien que incluya un grupo precursor de dicho grupo funcional.

2. La dispersión de conformidad con la reivindicación 1, **caracterizada** además por incluir entre 0 y 5 partes en peso de como mínimo un compuesto polifuncional que contenga por lo menos dos grupos funcionales hidrazida, amina o aldehído o bien un grupo precursor de dicho grupo funcional añadido después de que se haya preparado la dispersión mediante polimerización en emulsión.

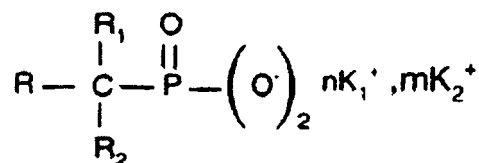
3. La dispersión de conformidad con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada** por el hecho de que el monómero a) se selecciona de entre el estireno y sus derivados; ésteres de (met)acrilato de alcohol C_1 a C_{18} ; acronitrilo; y ésteres de vinilo, como los del ácido versático.

4. La dispersión de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 3, **caracterizada** por el hecho de que el monómero b) se selecciona de entre los ácidos (met)acrílico, maleico, itacónico, fumárico, vinilbenzoico, crotonico o isocrotonico o sus anhídridos.

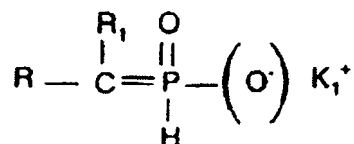
5. La dispersión de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 4, **caracterizada** por el hecho de que el monómero con insaturaciones etilénicas c) que incluye como mínimo una segunda función es un portador de un grupo funcional de tipo fosfato, de conformidad con una de las fórmulas generales siguientes:



o de tipo fosfonato



o de tipo fosfinato



donde R es un radical orgánico que incluye un grupo con insaturaciones etilénicas, que puede ser un grupo (met)acrílico, vinilo o alilo, y dicho radical orgánico R puede incluir de forma adicional en su estructura una cadena polialcoxilada, que contenga unidades de alcoxi seleccionadas de entre oxietileno (OE) o oxipropileno (OP), preferiblemente oxietileno (OE), y con un número de unidades de alcoxi que oscila entre 1 y 30 y, preferiblemente, entre 1 y 10; R_1 y R_2 pueden ser hidrógeno (H) o un alquilo C_1 - C_2 ; y K_1^+ y K_2^+ son un H^+ o un catión metálico alcalinotérreo monovalente, y n y m son iguales a 0, 1 o 2 de tal forma que $n + m = 2$.

ES 2 290 907 T3

6. La dispersión de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 5, **caracterizada** por el hecho de que incluye entre 0,5 y 5 partes de como mínimo un agente tensoactivo por cada 100 partes de a).

7. La dispersión de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 6, **caracterizada** por el hecho de que incluye como mínimo un agente tensoactivo aniónico o no iónico o bien una combinación de por lo menos un agente tensoactivo aniónico y por lo menos un agente tensoactivo no iónico.

8. La dispersión de conformidad con la reivindicación 6 ó 7, **caracterizada** por el hecho de que como mínimo un agente tensoactivo incluye un agente de insaturación α , β -etilénico copolimerizable con los monómeros a), b), c), d), e) y f).

9. La dispersión de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 8, **caracterizada** por el hecho de que contiene como mínimo un agente tensoactivo aniónico de fosfato de alquilo alcoxilado.

10. La dispersión de conformidad con la reivindicación 9, **caracterizada** por el hecho de que el citado agente tensoactivo es un fosfato de ester de poliéter de alquilo alcoxilado, siendo este alquilo C_{12} , C_{13} o C_{14} , y el citado alcoxi es un oxietileno.

11. La dispersión de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 10, **caracterizada** por el hecho de que incluye como mínimo dos polímeros distintos con diferentes temperaturas de transición vítrea T_g : en forma de mezclas de partículas de distintos polímeros o bien en forma de partículas estructuradas formadas por como mínimo dos fases de distintos polímeros.

12. La dispersión de conformidad con la reivindicación 11, **caracterizada** por el hecho de que dichas partículas son partículas estructuradas de conformidad con una estructura núcleo/corteza y de que por lo menos uno de los monómeros b), c), d), e) o f) se encuentra predominantemente en una de las citadas fases.

13. La dispersión de conformidad con la reivindicación 11 ó 12, **caracterizada** por el hecho de que se puede obtener al mezclar como mínimo dos dispersiones poliméricas con diferentes funciones y una T_g distinta o bien, en el caso de partículas estructuradas, mediante un proceso de polimerización que incluye por lo menos dos etapas sucesivas con diferentes compuestos monoméricos.

14. Un proceso para la preparación de la dispersión acuosa tal y como se define en una de las reivindicaciones de la 1 a la 13, **caracterizado** por el hecho de que incluye como mínimo las etapas siguientes: i) polimerización de como mínimo un compuesto monomérico tal y como se define en una de las reivindicaciones de la 1 a la 10; ii) opcionalmente, mezcla de como mínimo dos dispersiones acuosas obtenidas de conformidad con la etapa i), cada una de las cuales incluye polímeros con distintas T_g .

15. El proceso de conformidad con la reivindicación 14, **caracterizado** por el hecho de que incluye como mínimo las etapas siguientes: i) polimerización en por lo menos una etapa de un compuesto monomérico tal y como se define en una de las reivindicaciones de la 1 a la 10; ii) polimerización en como mínimo una etapa de por lo menos un segundo compuesto monomérico tal y como se define en una de las reivindicaciones de la 1 a la 10, siendo posible que este segundo compuesto proporcione un polímero con una T_g distinta de la de la etapa i) o bien siendo también posible que como mínimo uno de los monómeros b), c), d), e) o f) se encuentre en una proporción predominante en uno de los citados compuestos monoméricos.

16. Un revestimiento protector, **caracterizado** por el hecho de que incluye por lo menos una dispersión tal y como se define en una de las reivindicaciones de la 1 a la 13 o bien obtenido mediante un proceso tal y como se define en la reivindicación 14 ó 15.

17. El revestimiento protector de conformidad con la reivindicación 16, **caracterizado** por el hecho de que la citada dispersión se obtiene de una mezcla monomérica, tal y como se define en las reivindicaciones de la 1 a la 10, e incluye de forma adicional hasta 10 partes en peso de como mínimo un monómero funcional con insaturaciones etilénicas, tal y como se define en la parte f) de la reivindicación 1, así como por el hecho de que dicho revestimiento protector incluye también un compuesto que reacciona con los grupos funcionales del citado monómero funcional.

18. El compuesto protector de conformidad con la reivindicación 16 ó 17, **caracterizado** por el hecho de que se trata de un revestimiento protector para sustratos metálicos o plásticos.

19. El compuesto protector de conformidad con la reivindicación 18, **caracterizado** por el hecho de que dicho revestimiento es una imprimación de adhesión, imprimación anticorrosiva o pintura anticorrosiva.

20. El compuesto protector de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones de la 16 a la 19, **caracterizado** por el hecho de que es un revestimiento pigmentado aplicado en como mínimo una capa.

21. El uso de la dispersión, tal y como se define en cualquiera de las reivindicaciones de las 1 a la 13 o que se obtiene mediante el proceso definido en la reivindicación 14 ó 15, en compuestos protectores para la protección de sustratos metálicos o plásticos.

ES 2 290 907 T3

22. El uso de la dispersión, tal y como se define en cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 13, en compuestos protectores para brindar protección anticorrosiva a sustratos metálicos.

5 23. El uso de conformidad con la reivindicación 21 ó 22, **caracterizado** por el hecho de que el revestimiento del sustrato metálico o plástico se aplica en una o varias capas y por el hecho de que es un revestimiento pigmentado.

24. El uso de conformidad con la reivindicación 21 ó 22, **caracterizado** por el hecho de que el revestimiento del sustrato metálico o plástico se aplica en una o varias capas y por el hecho de que es un revestimiento no pigmentado.

10 25. El uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones de la 21 a la 24, **caracterizado** por el hecho de que el grosor de un revestimiento protector, cuando está seco, oscila entre 10 y 150 micras.

15 26. Un sustrato metálico o plástico revestido con por lo menos una capa de como mínimo un compuesto protector tal y como se define en cualquiera de las reivindicaciones de la 16 a la 20 o bien que se obtiene según el uso definido en cualquiera de las reivindicaciones de la 21 a la 25.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65