



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 357**

51 Int. Cl.:
C08F 2/28 (2006.01)
C08F 220/34 (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08761325 .3**
96 Fecha de presentación : **24.06.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2178927**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2010**

54 Título: **Procedimiento para obtener una composición de oligómero vinílico catiónico.**

30 Prioridad: **12.07.2007 EP 07013670**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.04.2011

73 Titular/es: **DSM IP ASSETS B.V.**
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL

72 Inventor/es: **Scheerder, Jürgen;**
Martin, Emilio y
Overbeek, Gerardus Cornelis

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 357 357 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

Procedimiento para obtener una composición de oligómero vinílico catiónico

La presente invención se refiere a un procedimiento para obtener una composición de revestimiento acuosa que comprende un oligómero vinílico catiónico, o un polímero de oligómero vinílico catiónico, y, entre otros, a su uso como un revestimiento interior o exterior sobre sustratos de madera.

La mayoría de los tipos de madera, como por ejemplo secuoya, roble, cedro, caoba, abeto, ciprés, iroco, pino blanco y amarillo y merbau, contienen constituyentes cromóforos tales como taninos y ligninas. Estos constituyentes, a menudo denominados como extractivos, son materiales de origen natural, y están concentrados especialmente en los nudos. Estos extractivos pueden ser solubles en agua o no solubles en agua. Desde el punto de vista de la decoloración, los extractivos que son solubles en agua son los tipos más importantes. Se extraen de la madera mediante humedad, y migran a través del revestimiento a la interfaz revestimiento-aire, en la que los constituyentes cromóforos se concentran y pueden provocar la decoloración en forma de manchas. Esto es conocido como exudación de los extractivos. Los nudos, especialmente de muchas especies de maderas blandas, contienen una gran cantidad de estos extractivos y, como resultado, las pinturas aplicadas sobre estos nudos tienen una fuerte tendencia a decolorarse. A esto se denomina exudación de los nudos. Las maderas más económicas, como pino y picea, contienen típicamente una gran cantidad de estos nudos, y por lo tanto tienen una gran tendencia a mostrar exudación y tinción. Esto significa que grandes secciones de la madera que contienen grandes cantidades de nudos no se pueden usar para ciertas aplicaciones. Por lo tanto, hay un gran interés en encontrar soluciones para encerrar estos constituyentes cromóforos dentro de la madera, evitando de ese modo la exudación.

La madera se trata típicamente con imprimadores para sellar la madera, para mejorar la adhesión de las capas de acabado subsiguientes, y para inhibir la migración de constituyentes cromóforos. El uso de imprimadores a base de agua, como por ejemplo revestimientos de látex, pinturas, lacas y barnices, generalmente tiene desventajas con respecto a los revestimientos basados en disolventes convencionales, puesto que los constituyentes cromóforos mencionados anteriormente son solubles en agua y exudan a través del revestimiento aplicado para decolorar y manchar la capa de acabado, y conducen a la formación de áreas oscuras, lo que es muy indeseable. Se encuentra que las capas de acabado a base de agua se tiñen de forma importante al secar cuando se usan tales imprimadores. Las aplicaciones repetidas de los revestimientos de látex acuosos convencionales sobre tales maderas no ocultarán estas manchas.

Para evitar la exudación, se pueden aplicar capas aislantes (denominadas imprimadores) a la superficie de la madera antes del revestimiento. Hay productos especializados, conocidos en la técnica como "bloqueadores de taino" o "inhibidores de manchas", que evitan que estos constituyentes cromóforos migren hacia la superficie del revestimiento. Los pigmentos reactivos tales como óxido de cinc o fosfosilicato de aluminio y circonio son bastante eficaces, pero en la práctica tienen inconvenientes importantes puesto que pueden provocar problemas de estabilidad como un incremento en la viscosidad o la gelación o coagulación. Los revestimientos a base de disolventes típicamente son eficaces bloqueando estos constituyentes cromóforos, puesto que estos constituyentes no son solubilizados por el disolvente del revestimiento. Sin embargo, estos sistemas de revestimiento contienen disolventes que contaminan el medio ambiente, plantean un riesgo para la salud, y pueden tardar en secar.

Además de los taninos y ligninas, otras manchas solubles en agua presentan un problema similar. Por ejemplo, las marcas hechas por los marcadores, rotuladores o bolígrafos de los niños, y la fuga de agua pueden manchar todos ellos una capa de acabado. Es muy deseable ocultar estas manchas, pero típicamente no se logra de forma eficaz con pinturas de laca acuosas convencionales. Lo mismo es cierto para ocultar las manchas de nicotina.

El documento EP 1.294.816 B1 describe una composición de aglutinante acuosa que comprende un copolímero acrílico que tiene funcionalidades de ácido carboxílico y de etileno-urea en combinación con un complejo de metal de transición soluble en agua.

El documento WO 05/071023 describe una composición soluble en agua que bloquea las manchas, que comprende un aglutinante inorgánico y un agente de bloqueo de manchas, que está formado por nanopartículas inorgánicas. Tanto en el documento EP 1.294.816 B1 como en el documento WO 05/071023, las composiciones usadas tienen un pH de 7 o superior. Sin embargo, puesto que la mayoría de los extractivos solubles en agua son ácidos, esto muy probablemente potencia la exudación de los extractivos en lugar de reducirla.

La mayoría de estas manchas solubles en agua tienen naturaleza aniónica, y se pueden complejar de forma eficaz por materiales catiónicos. Esto se explica por ejemplo en el documento US 3.847.857. Las aplicaciones de este concepto se han descrito en los documentos US 5.312.863 y US 5.212.251. Los polímeros catiónicos acuosos descritos en los documentos US 5.312.863 y US 5.212.251 ofrecen una protección limitada frente a la migración de taninos desde los nudos a la capa de acabado, y

no ocultan de forma eficaz las manchas de, por ejemplo, marcadores o nicotina. El documento US 4.304.703 describe productos poliméricos que contienen grupos de sales catiónicas.

5 El nivel deseado de protección se puede lograr usando sistemas a base de disolventes de dos componentes. Sin embargo, estos sistemas tienen niveles elevados de VOC (codisolvente orgánico volátil), y a menudo emplean reticuladores tóxicos tales como reticuladores de isocianato o de aziridina. Esto es indeseable desde el punto de vista de la seguridad, salud y medioambiente, y tales reticuladores se añaden al coste de la composición final.

10 Por lo tanto, existe la necesidad de nuevas composiciones de revestimiento que puedan detener la exudación de constituyentes cromóforos, como taninos, a través del revestimiento. Además, la composición debería de ser capaz de ocultar manchas provocadas por marcadores, rotuladores o bolígrafos, fuga de agua o nicotina.

15 Ahora se ha encontrado una composición de revestimiento de polímero de oligómero vinílico catiónico acuosa que muestra excelentes propiedades de bloqueo frente a la exudación de la madera, según se ensaya mediante un ensayo de exudación de los nudos. La composición según la invención también evita la decoloración de la interfaz revestimiento-aire provocada por la migración de constituyentes cromóforos. La composición también puede ocultar manchas provocadas por marcadores, rotuladores o bolígrafos, fuga de agua o nicotina.

20 La composición de revestimiento acuosa de la invención se puede preparar polimerizando primero, mediante polimerización en disolución o polimerización en masa, monómeros vinílicos (también conocidos como monómeros etilénicamente insaturados) que, por ejemplo, están funcionalizados con amina, pero no son catiónicos todavía, para dar un oligómero vinílico de bajo peso molecular funcionalizado con amina, y después hacer catiónico al oligómero vinílico resultante tratándolo con un ácido. Como alternativa, se pueden usar monómeros vinílicos que ya son catiónicos, en los que en este caso no es necesaria la neutralización con ácido. Esta dispersión de oligómeros vinílicos catiónicos se puede usar entonces como un estabilizador para una polimerización en emulsión de segunda fase, para preparar un polímero vinílico en presencia del oligómero vinílico catiónico.

Según la invención, se proporciona un procedimiento para obtener una composición de revestimiento acuosa que comprende un oligómero vinílico catiónico, que comprende las siguientes etapas:

30 I. preparar un oligómero vinílico catiónico mediante polimerización en disolución o en masa de componentes que comprenden:

35 i) 2 a 50% en peso de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales de amina seleccionados del grupo que consiste en grupos funcionales de amina no iónicos (a), grupos funcionales de amonio cuaternario permanentes (b), grupos funcionales de amina neutralizados (c), y sus mezclas;

ii) 20 a 98% en peso de (met)acrilatos de alquilo de C_1 a C_{18} ;

iii) 0 a 30% en peso de monómeros a base de estireno;

iv) 0 a 15% en peso de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales hidroxílicos; y

v) 0 a 15% en peso de monómeros vinílicos diferentes de aquellos de i), ii), iii) y iv);

40 en los que i), ii), iii), iv) y v) suman 100%; y

II. dispersar el oligómero vinílico catiónico en un medio acuoso, y neutralizar los grupos funcionales de amina no iónicos.

45 En una segunda realización, se proporciona un procedimiento para obtener una composición de revestimiento acuosa que comprende un oligómero vinílico catiónico, que comprende las siguientes etapas:

I. preparar un oligómero vinílico catiónico mediante polimerización en disolución o en masa de componentes que comprenden:

i) 2 a 50% en peso de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales de amina no iónicos;

50 ii) 20 a 98% en peso de (met)acrilatos de alquilo de C_1 a C_{18} ;

iii) 0 a 30% en peso de monómeros a base de estireno;

iv) 0 a 15% en peso de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales hidroxílicos; y

v) 0 a 15% en peso de monómeros vinílicos diferentes de aquellos de i), ii), iii) y iv);
 en los que i), ii), iii), iv) y v) suman 100%; y

II. dispersar el oligómero vinílico catiónico en un medio acuoso, y neutralizar los grupos funcionales de amina no iónicos.

5 En una tercera realización, se proporciona un procedimiento para obtener una composición de revestimiento acuosa que comprende un oligómero vinílico catiónico, que comprende las siguientes etapas:

I. preparar un oligómero vinílico catiónico mediante polimerización en disolución o en masa de componentes que comprenden:

10 i) 2 a 50% en peso de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales de amonio cuaternario permanentes;

ii) 20 a 98% en peso de (met)acrilatos de alquilo de C₁ a C₁₈;

iii) 0 a 30% en peso de monómeros a base de estireno;

iv) 0 a 15% en peso de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales hidroxílicos; y

15 v) 0 a 15% en peso de monómeros vinílicos diferentes de aquellos de i), ii), iii) y iv);

en los que i), ii), iii), iv) y v) suman 100%; y

II. dispersar el oligómero vinílico catiónico en un medio acuoso.

20 En una cuarta realización, se proporciona un procedimiento para obtener una composición de revestimiento acuosa que comprende un oligómero vinílico catiónico, que comprende las siguientes etapas:

I. preparar un oligómero vinílico catiónico mediante polimerización en disolución o en masa de componentes que comprenden:

i) 2 a 50% en peso de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales de amina neutralizados;

25 ii) 20 a 98% en peso de (met)acrilatos de alquilo de C₁ a C₁₈;

iii) 0 a 30% en peso de monómeros a base de estireno;

iv) 0 a 15% en peso de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales hidroxílicos; y

v) 0 a 15% en peso de monómeros vinílicos diferentes de aquellos de i), ii), iii) y iv);

en los que i), ii), iii), iv) y v) suman 100%; y

30 II. dispersar el oligómero vinílico catiónico en un medio acuoso.

En cualquiera de las realizaciones descritas previamente, la neutralización se puede llevar a cabo antes, durante o después de la dispersión.

35 En otra realización según la invención, se proporciona un procedimiento que comprende una etapa III adicional, la preparación de un polímero de oligómero vinílico catiónico mediante polimerización en emulsión de monómeros vinílicos en presencia del oligómero vinílico catiónico disperso preparado en la etapa II; y en el que el % en peso del oligómero vinílico catiónico es 1 a 70% en peso basado en el peso del polímero de oligómero vinílico catiónico.

40 En todavía otra realización según la invención, se proporciona un procedimiento que comprende una etapa III adicional, la preparación de un polímero de oligómero vinílico catiónico mediante polimerización en emulsión de monómeros vinílicos en presencia del oligómero vinílico catiónico disperso preparado en la etapa II, en el que la etapa III comprende la polimerización en emulsión de componentes que comprenden:

45 i) 0 a 10% en peso de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales de amina seleccionados del grupo que consiste en grupos funcionales de amina no iónicos (a), grupos funcionales de amonio cuaternario permanentes (b), grupos funcionales de amina neutralizados (c), y sus mezclas;

ii) 40 a 100% en peso de (met)acrilatos de alquilo de C₁ a C₁₈;

- iii) 0 a 30% en peso de monómeros a base de estireno;
- iv) 0 a 15% en peso de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales hidroxílicos; y
- v) 0 a 20% en peso de monómeros vinílicos diferentes de aquellos de i), ii), iii) y iv);

en los que i), ii), iii), iv) y v) suman 100%.

- 5 Cualquiera de las realizaciones descritas previamente para el oligómero vinílico catiónico puede incluir la etapa III opcional como se describe anteriormente.

Una ventaja de la composición de revestimiento acuosa según la invención es que la composición de revestimiento acuosa según la invención es un sistema de un componente que no necesita reticulación a temperatura ambiente.

- 10 Un monómero vinílico es el nombre habitualmente conocido para un monómero etilénicamente insaturado.

La expresión oligómero vinílico, como se usa aquí, incluye un oligómero vinílico, así como más de un oligómero vinílico. La expresión polímero vinílico, como se usa aquí, incluye un polímero vinílico, así como más de un polímero vinílico. La expresión polímero de oligómero vinílico, como se usa aquí, incluye un polímero de oligómero vinílico, así como más de un polímero de oligómero vinílico. El término monómero, como se usa aquí, incluye un monómero, así como más de un monómero.

15

Por monómero a base de estireno se quiere decir aquí estireno, alfa-metilestireno u otros estirenos sustituidos.

20

Por un oligómero, se quiere decir aquí un polímero con un peso molecular medio ponderal M_w de ≤ 100.000 g/mol. Preferiblemente, el oligómero de la invención tiene un peso molecular medio ponderal M_w de ≤ 80.000 g/mol, y lo más preferible $M_w \leq 60.000$ g/mol. Se encontró que estos intervalos para el M_w del oligómero son ventajosos para optimizar las propiedades inhibitorias de la exudación de los nudos (tales como, por ejemplo, la resistencia a la exudación), de manera que se evite o minimice la decoloración de una capa de terminación (como se describe más abajo en el ensayo de exudación de los nudos).

25

El oligómero vinílico catiónico tiene preferiblemente un peso molecular medio ponderal (M_w) en el intervalo de 1000 a 95.000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 2000 a 80.000 g/mol, e incluso más preferiblemente en el intervalo de 5000 a 70.000 g/mol.

30

Preferiblemente, el PDI, definido como M_w/M_n , para el oligómero vinílico catiónico está en el intervalo de 1,1 a 8, más preferiblemente 1,3 a 5, y lo más preferible 1,5 a 3. Por M_n se quiere decir el peso molecular medio numérico del oligómero vinílico catiónico.

Por un polímero vinílico se quiere decir aquí un homo- o copolímero derivado de la polimerización por adición (usando un proceso de radicales libres) de al menos un monómero vinílico.

35

Por polímero de oligómero vinílico catiónico se quiere decir aquí la preparación de un polímero vinílico en presencia del oligómero vinílico catiónico.

Por temperatura ambiente se quiere decir una temperatura que oscila desde 10 hasta 30°C.

40

La T_g del polímero y/u oligómero representa aquí la temperatura de transición vítrea, y es bien sabido que es la temperatura a la que un polímero cambia desde un estado vítreo, frágil a un estado cauchoide. Los valores de T_g de los polímeros se pueden calcular usando la ecuación de Fox bien conocida. De este modo, la T_g , en grados Kelvin, de un copolímero que tiene "n" comonómeros copolimerizados se da mediante las fracciones en peso W de cada tipo de comonómero y las T_g de los homopolímeros (en grados Kelvin) derivadas de cada comonómero según la ecuación:

$$1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + \dots + W_n/T_{gn}$$

La T_g calculada, en grados Kelvin, se puede convertir fácilmente en °C.

45

Preferiblemente, la T_g del oligómero vinílico catiónico está en el intervalo de -50°C a 150°C, preferiblemente en el intervalo de 0°C a 120°C, y lo más preferible en el intervalo de 30°C a 100°C.

50

Preferiblemente, la T_g del polímero vinílico es $\geq 30^\circ\text{C}$. Cuando se usan pequeñas cantidades de monómeros funcionalizados con hidroxilo y con estireno, entonces preferiblemente la T_g del polímero está en el intervalo de -20°C a 100°C, más preferiblemente entre 10°C y 80°C, y lo más preferible 30°C a 65°C.

Se encontró que los intervalos descritos anteriormente para la Tg del oligómero vinílico catiónico y del polímero vinílico son muy ventajosos optimizando las propiedades inhibitoras de la exudación de los nudos, de forma que se evita o minimiza la decoloración de una capa de terminación (como se describe más abajo en el ensayo de exudación de los nudos).

- 5 El diámetro medio de las partículas del polímero de oligómero vinílico catiónico está en el intervalo de 20 a 800 nm, preferiblemente 30 a 500 nm, e incluso más preferiblemente de 40 a 300 nm.

Los pesos moleculares de los oligómeros y polímeros se determinaron usando cromatografía de permeación en gel (GPC), usando como patrón polimetacrilatos de metilo de peso molecular conocido, y como disolvente hexafluoroisopropanol.

- 10 El polímero vinílico tiene preferiblemente un peso molecular medio ponderal $M_w \geq 100.000$ g/mol. Más preferiblemente, el polímero vinílico tiene un peso molecular medio ponderal $M_w \geq 120.000$ g/mol, y lo más preferible $M_w \geq 150.000$ g/mol.

- 15 Preferiblemente, el % en peso del oligómero vinílico catiónico basado en el peso del polímero de oligómero vinílico catiónico está en el intervalo de 1 a 70% en peso, más preferiblemente de 3 a 60% en peso, incluso más preferiblemente de 5 a 55% en peso, todavía más preferiblemente de 10 a 50% en peso, y lo más preferible de 15 a 40% en peso.

- 20 Los ejemplos de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales de amina no iónicos (componente i), (a)), que se usan para formar el oligómero vinílico catiónico, incluyen, pero no se limitan a, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminohexilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminoetilo, (met)acrilato de N-metil-N-butil-aminoetilo, (met)acrilato de terc-butilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo, (met)acrilato de 2-(1,1,3,3-tetrametilbutilamino)etilo, (met)acrilato de beta-morfolinoetilo, 4-(beta-acriloxietil)piridina, vinilbencilaminas, vinilfenilaminas, 2-vinilpiridinas o 4-vinilpiridinas, p-aminoestirenos, dialquilaminoestirenos tales como N,N-diaminometilostireno, dialilaminas sustituidas, N-vinilpiperidinas, N-vinilimidazol, N-vinilimidazolina, N-vinilpirazol, N-vinilindol, (met)acrilamidas N-sustituidas, como 2-(dimetilamino)etil(met)acrilamida, 2-(terc-butilamino)etil(met)acrilamida, 3-(dimetilamino)propil(met)acrilamida, (met)acrilamida, N-aminoalquil(met)acrilamidas, éteres vinílicos como 10-aminodecil-vinil-éter, 9-aminooctil-vinil-éter, 6-(dietilamino)hexil-vinil-éter, 5-aminopentil-vinil-éter, 3-aminopropil-vinil-éter, 2-aminoetil-vinil-éter, 2-aminobutil-vinil-éter, 4-aminobutil-vinil-éter, 2-dimetilaminoetil-vinil-éter, N-(3,5,5-trietilhexil)aminoetil-vinil-éter, N-ciclohexilaminoetil-vinil-éter, N-terc-butilaminoetil-vinil-éter, N-metilaminoetil-vinil-éter, N-2-etilhexilaminoetil-vinil-éter, N-terc-octilaminoetil-vinil-éter, beta-pirrolidinoetil-vinil-éter, o (N-beta-hidroxiethyl-N-metil)aminoetil-vinil-éter. También se pueden usar monómeros etilénicamente insaturados que contienen ureido o tiourea cíclicos, como (met)acriloxietil-etilenurea, (met)acriloxietil-etilentiourea, (met)acrilamida etilenurea, (met)acrilamida etilentiourea, y similares. También se pueden usar mezclas de monómeros vinílicos funcionalizados con amina. Estos monómeros no iónicos se pueden hacer catiónicos mediante neutralización como se describe más abajo.

- 40 Los ejemplos de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales de amonio cuaternario permanentes (componente i), (b)), que se usan para formar el oligómero vinílico catiónico, son cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC), cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), cloruro de metacrilato de 2-trimetilamonioetilo (TMAEMC) y sales de amonio cuaternario de monómeros (met)acrílico y (met)acrilamido sustituidos. Para los monómeros vinílicos funcionalizados con amina que ya son catiónicos, tales como los ejemplos de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales de amonio cuaternario permanentes enunciados anteriormente, no es necesaria la neutralización.

- 45 Los monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales de amina ya neutralizados (componente i), (c)), que se pueden usar para formar el oligómero vinílico catiónico, son los mismos que los monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales de amina no iónicos enunciados anteriormente para el componente i), a). Sin embargo, para obtener el monómero (c), el monómero (a) se trata con ácidos, preferiblemente con ácidos orgánicos, antes de polimerizarlo. De esta manera, los monómeros funcionalizados con amina no iónicos se hacen catiónicos antes de la polimerización. Esto se puede hacer con todos o parte de los monómeros vinílicos funcionalizados con amina no iónicos.

También se pueden usar mezclas de monómeros vinílicos funcionalizados con amina que necesitan ser neutralizados y monómeros funcionalizados con amonio cuaternario permanentes que ya son catiónicos.

- 55 Preferiblemente, los monómeros vinílicos funcionalizados con amina se seleccionan del grupo que consiste en (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de terc-butilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminopropilo, y sus mezclas.

Preferiblemente, el oligómero vinílico catiónico comprende un intervalo de 5 a 40% en peso, e incluso más preferiblemente 10 a 30% en peso, de monómeros vinílicos funcionalizados con amina.

- 5 Los ejemplos de (met)acrilatos de alquilo C₁ a C₁₈ (componente ii)) incluyen en particular ésteres de ácido (met)acrílico de fórmula CH₂=CR¹COOR², en la que R¹ es H o metilo y R² es alquilo o cicloalquilo opcionalmente sustituido de 1 a 18 átomos de carbono (más preferiblemente 1 a 8 átomos de carbono), cuyos ejemplos son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo (todos los isómeros), (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de propilo (todos los isómeros), y sus mezclas.
- 10 Los monómeros más preferidos para el componente ii) incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, y sus mezclas.
- 15 Preferiblemente, el oligómero vinílico catiónico comprende 20 a 98% en peso, más preferiblemente 50 a 95% en peso, e incluso más preferiblemente 70 a 90% en peso de (met)acrilatos de alquilo C₁ a C₁₈.
- El oligómero vinílico catiónico puede comprender monómeros basados en estireno (componente iii)), tales como estireno, alfa-metilestireno u otros estirenos sustituidos.
- 20 Preferiblemente, el oligómero vinílico catiónico comprende menos de 15% en peso, más preferiblemente menos de 5% en peso, e incluso más preferiblemente 0% en peso de monómeros a base de estireno.
- El oligómero vinílico catiónico puede comprender monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales hidroxílicos (componente iv)) tales como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, (met)acrilato de 2-hidroxiopropilo, y sus análogos modificados, como Tone M-100 (Tone es una marca de Union Carbide Corporation). Preferiblemente, el oligómero vinílico catiónico comprende de 0 a 6% en peso, más preferiblemente de 0 a 3% en peso, e incluso más preferiblemente 0% en peso de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales hidroxílicos.
- 25 El oligómero vinílico catiónico puede comprender monómeros (componente v)) distintos de los componentes i), ii), iii) y iv).
- Se pueden usar monómeros di- o multifuncionales. Los ejemplos incluyen pero no se limitan a metacrilato de alilo, divinilbenceno, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de butanodiol, tri(met)acrilato de trimetiloetano y tri(met)acrilato de trimetilolpropano.
- 30 Preferiblemente, el oligómero vinílico catiónico comprende un intervalo de 0 a 2% en peso, y más preferiblemente 0 a 1% en peso, de tales monómeros di- o multifuncionales.
- 35 Además, también se pueden usar monómeros vinílicos que contienen grupos funcionales de ácido carboxílico, como los ácidos monocarboxílicos y/o dicarboxílicos etilénicamente insaturados, como por ejemplo ácido acrílico (AA), ácido metacrílico (MAA), acrilato de β-carboxietilo (β-CEA), ácido fumárico y ácido itacónico, y otros monómeros vinílicos que contienen grupos funcionales de ácido carboxílico, y sus combinaciones. Preferiblemente, el oligómero vinílico catiónico comprende un intervalo de 0 a 5% en peso, preferiblemente de 0 a 3% en peso, e incluso más preferiblemente de 0 a 1% en peso de monómeros vinílicos que contienen grupos funcionales de ácido carboxílico. Más preferiblemente, el oligómero vinílico catiónico comprende un intervalo de 0,1 a 3% en peso de monómeros vinílicos que contienen grupos funcionales de ácido carboxílico. La presencia de una pequeña cantidad de monómeros vinílicos que contienen grupos funcionales de ácido carboxílico en el oligómero vinílico catiónico puede ser beneficiosa para las propiedades de lijado del revestimiento que contiene el oligómero vinílico catiónico o el polímero de oligómero vinílico catiónico, debido a su posibilidad para contribuir a la reticulación de la composición de revestimiento. Preferiblemente, los monómeros vinílicos que contienen grupos funcionales de ácido carboxílico se seleccionan de ácido (met)acrílico y/o acrilato de β-carboxietilo.
- 40 También se pueden usar monómeros funcionales distintos de los monómeros funcionalizados con amina o con ácido carboxílico. Estos incluyen monómeros como (met)acrilato de acetoacetoxi, oxazolona, monómeros que contienen glicídilo o ureído cíclico. Preferiblemente, el oligómero vinílico catiónico comprende un intervalo de 0 a 15% en peso, y más preferiblemente de 0 a 6% en peso de tales monómeros funcionales.
- 45 El oligómero vinílico catiónico y/o el polímero vinílico también pueden contener monómeros vinílicos que proporcionan una funcionalidad de adhesión y/o reticulación al revestimiento resultante. Sin embargo, el revestimiento es opcional y no una parte esencial de la invención. Los ejemplos de mecanismos de reticulación incluyen, pero no se limitan a, reticulación de bases de Schiff, reticulación de amina-acetoacetoxi, reticulación de silano, reticulación autooxidativa y reticulación de ácidos-bases a través de la presencia de un monómero funcionalizado con amina en el oligómero vinílico catiónico, y un monómero funcionalizado con ácido carboxílico en el polímero vinílico (o viceversa). Es posible, aunque no preferida, la reticulación de dos componentes mediante adición de, por ejemplo, isocianatos.
- 50
- 55

Otros metacrilatos de alquilo que no caen en el componente ii) y son adecuados por lo tanto como componente v) incluyen 1,3-butadieno, isopreno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo, ésteres vinílicos tales como cloruro de vinilo, ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, laurato de vinilo, y ésteres vinílicos de ácido versático, tales como VeoVa 9 y VeoVa 10 (VeoVa es una marca de Shell), compuestos vinílicos heterocíclicos, ésteres alquílicos de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados (tales como maleato de di-n-butilo y fumarato de di-n-butilo).

Los ejemplos de monómeros vinílicos típicos para preparar el polímero vinílico en presencia del oligómero vinílico catiónico disperso incluyen todos los monómeros vinílicos enumerados anteriormente para la preparación del oligómero vinílico catiónico.

Preferiblemente, el polímero vinílico comprende un intervalo de 60 a 100% en peso, más preferiblemente 80 a 100% en peso, incluso más preferiblemente 90 a 100% en peso, y lo más preferible 100% en peso de (met)acrilatos de alquilo C₁ a C₁₈. Los ejemplos de (met)acrilatos de alquilo C₁ a C₁₈ para preparar el polímero vinílico en presencia del oligómero vinílico catiónico disperso incluyen todos los monómeros según se enumeran anteriormente para el componente ii) del oligómero vinílico catiónico.

Preferiblemente, el polímero vinílico comprende un intervalo de 0 a 10% en peso, preferiblemente 0 a 5% en peso, e incluso más preferiblemente 0 a 2% en peso de monómeros vinílicos funcionalizados con amina como se describe anteriormente. También en este caso, los monómeros vinílicos funcionalizados con amina se pueden usar como tales, o se pueden tratar completa o parcialmente con ácido orgánico antes de la polimerización.

Preferiblemente, el polímero vinílico comprende menos de 30% en peso, preferiblemente menos de 15% en peso, lo más preferible menos de 5% en peso, y especialmente 0% en peso de monómeros a base de estireno.

Preferiblemente, el polímero vinílico comprende menos de 15% en peso, preferiblemente menos de 8% en peso, y lo más preferible 0% en peso de monómeros funcionalizados con hidroxilo.

Preferiblemente, el polímero vinílico comprende menos de 30% en peso de monómeros a base de estireno, y menos de 15% en peso de monómeros funcionalizados con hidroxilo.

Preferiblemente, el polímero vinílico comprende un intervalo de 0 a 3% en peso, y más preferiblemente 0 a 1% en peso de monómeros di- o multifuncionales.

Preferiblemente, el polímero vinílico comprende un intervalo de 0 a 20% en peso, más preferiblemente 0 a 12% en peso, e incluso más preferiblemente 0 a 6% en peso de monómeros vinílicos que contienen grupos ácido carboxílico funcionales. Preferiblemente, el polímero vinílico comprende un intervalo de 0,1 a 12% en peso de monómeros vinílicos que contienen grupos ácido carboxílico funcionales. Preferiblemente, los monómeros vinílicos que contienen grupos ácido carboxílico funcionales se seleccionan de ácido (met)acrílico y/o acrilato de β-carboxietilo.

Aunque se prefiere que el oligómero vinílico catiónico o el polímero vinílico no comprenda o comprenda pequeñas cantidades (en los intervalos dados anteriormente) de monómeros vinílicos que contienen grupos ácido carboxílico funcionales, su presencia puede ser beneficiosa para la estabilidad de la composición de revestimiento acuosa debido a la introducción de reticulación en la composición de revestimiento; que puede ser beneficiosa para mejorar el lijado del revestimiento final (seco).

También se pueden usar monómeros funcionales distintos de los monómeros funcionalizados con amina o con ácido carboxílico. Estos incluyen monómeros como (met)acrilato de aceto acetoxi, oxazolona, monómeros que contienen glicidilo o ureído cíclico. Preferiblemente, el polímero vinílico comprende un intervalo de 0 a 10% en peso, y más preferiblemente 0 a 6% en peso de tales monómeros funcionales.

Preferiblemente, el polímero del oligómero vinílico catiónico comprende menos de 30% en peso, preferiblemente menos de 15% en peso, y más preferiblemente menos de 5% en peso, y lo más preferible 0% en peso de monómeros a base de estireno, basado en el peso del polímero de oligómero vinílico catiónico.

Preferiblemente, el polímero del oligómero vinílico catiónico comprende menos de 15% en peso, preferiblemente menos de 8% en peso, y lo más preferible 0% en peso de monómeros funcionalizados con hidroxilo, basado en el peso del polímero de oligómero vinílico catiónico.

Preferiblemente, el polímero del oligómero vinílico catiónico comprende menos de 30% en peso de monómeros a base de estireno, y menos de 15% en peso de monómeros funcionalizados con hidroxilo, basado en el peso del polímero de oligómero vinílico catiónico.

El oligómero vinílico catiónico se puede preparar mediante polimerización en disolución o en masa. La polimerización en masa de monómeros vinílicos se describe con detalle en los documentos EP 0.156.170, WO 82/02387, y US 4.414.370. Sin embargo, el método preferido de preparación es la polimerización en disolución.

5 La polimerización en disolución se realiza en presencia de un iniciador de radicales libres soluble en el medio de polimerización. Preferiblemente, los iniciadores son solubles en el disolvente usado para la polimerización en disolución.

10 Los iniciadores de radicales libres típicos que se usan son, por ejemplo, diazocompuestos como azoisobutironitrilo o azodimetilbutironitrilo, peróxidos como peróxido de laurilo, o peroxiésteres como peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo o peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo. La cantidad de iniciador de radicales libres usada en la polimerización en disolución oscila preferiblemente de 0,2 a 5% en peso, y más preferiblemente de 0,5 a 3% en peso, basado en el peso de los monómeros vinílicos.

Durante la polimerización en disolución, puede haber algo de agua, o se puede añadir agua después de terminar la alimentación del monómero.

15 La polimerización en disolución también se puede realizar a presión.

20 La polimerización en disolución tiene lugar típicamente a temperaturas que oscilan desde 50 hasta 150°C, preferiblemente desde 70 hasta 120°C. La polimerización en disolución se realiza típicamente a o justo por debajo de la temperatura de reflujo del disolvente usado. Después de alimentar los monómeros al disolvente a la temperatura de reacción, se puede llevar a cabo una post-reacción añadiendo opcionalmente más iniciador de radicales libres mientras se mantiene la mezcla a la temperatura de la reacción. La mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de polimerización hasta que el contenido de monómeros libres está por debajo de 1% en peso, y habitualmente por debajo de 0,5% en peso.

25 En principio se puede usar cualquier disolvente durante la polimerización en disolución del oligómero vinílico catiónico. Igualmente se puede usar una mezcla de disolventes. Los disolventes incluyen, pero no se limitan a, éter monoalquílico de etilenglicol, y dietilenglicol que contiene alrededor de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo. Los disolventes incluyen alcoholes como metanol, etanol, alcohol isopropílico, 1-propanol, n-butanol, alcohol terc-butílico, 2-etoxietanol, 2-butoxietanol y diacetona alcohol. Otros disolventes incluyen acetona, metilisobutilcetona, 2-butanona, acetato de butilo, acetato de etilo, tolueno, xileno, y disolvente stoddard. Preferiblemente, el disolvente es (parcialmente) miscible con agua. Como tal disolvente, se prefiere el alcohol isopropílico.

30 Lo más preferible, el disolvente se selecciona del grupo que consiste en alcohol isopropílico, 1-propanol, n-butanol, alcohol terc-butílico, 2-etoxietanol, 2-butoxietanol, diacetona alcohol, metilisobutilcetona, 2-butanona, acetato de butilo y acetato de etilo, y sus mezclas.

35 Cuando se usan disolventes, estos se pueden eliminar (por destilación, extracción con vapor u otros medios conocidos en la técnica) después de que se ha dispersado el oligómero vinílico catiónico mediante adición de un medio acuoso (tal como ácido/agua) a, o después de que la dispersión de oligómero vinílico catiónico se ha usado en una polimerización de segunda fase, obteniendo la dispersión de polímero de oligómero vinílico catiónico. Cuando se ha eliminado el disolvente (y también cuando no se hace), siempre es posible añadir después el disolvente.

40 Opcionalmente, cuando se prepara el oligómero vinílico catiónico mediante polimerización en disolución, se puede añadir un agente de transferencia de cadena, para controlar el peso molecular. Los agentes de transferencia de cadena adecuados incluyen mercaptanos, tales como n-dodecilmercaptano, n-octilmercaptano, t-dodecilmercaptano, mercaptoetanol, tioglicolato de iso-octilo, ácidos mercaptocarboxílicos de C₂ a C₈ y sus ésteres tales como ácido 3-mercaptopropiónico y ácido 2-mercaptopropiónico; e hidrocarburos halogenados tales como tetrabromuro de carbono y bromotriclorometano. Se usa preferiblemente $\leq 10\%$ en peso, más preferiblemente $\leq 6\%$ en peso, e incluso más preferiblemente $\leq 3\%$ en peso, y lo más preferible $\leq 2\%$ en peso de agente de transferencia de cadena, basado en el peso de monómeros vinílicos. El Mw también se puede controlar ajustando la cantidad de iniciador, y/o ajustando la temperatura de reacción.

45 También se puede usar la polimerización mediante transferencia de cadena catalítica (CCTP) para controlar el Mw así como para crear grupos terminales etilénicamente insaturados. En la polimerización mediante transferencia de cadena catalítica, se lleva a cabo una polimerización mediante radicales libres usando una cantidad catalítica de un complejo de metal de transición seleccionado, que actúa como un agente de transferencia de cadena catalítica (CCTA), y en particular un complejo de quelato de cobalto seleccionado. Como ejemplo, N.S. Enikolypan et al., J. Polym. Chem. Ed., Vol. 19, 879 (1981), describe el uso de complejos de cobalto II con porfirinas como agentes de transferencia de cadena en la polimerización mediante radicales libres, mientras que el documento US 4.526.945 describe el uso de complejos de cobalto II con dioximas, para tal fin. Los documentos US 4.680.354, EP 0.196.783,

EP 0.199.436 y EP 0.788.518 describen el uso de otros tipos de quelatos de cobalto II como agentes de transferencia de cadena para la producción de oligómeros de monómeros etilénicamente insaturados mediante polimerización por radicales libres.

5 Por otro lado, el documento WO 87/03605 reivindica el uso de ciertos complejos de quelato de cobalto III para tal fin, así como el uso de ciertos complejos de quelato de otros metales tales como iridio y renio.

En este caso, la cantidad de catalizador de Co que se puede usar está preferiblemente entre 0 y 500 ppm, más preferiblemente entre 5 y 200 ppm, lo más preferible entre 10 y 100 ppm, basado en los monómeros vinílicos.

10 El oligómero vinílico catiónico se puede dispersar con un medio acuoso mediante cualquiera de los siguientes métodos:

1. añadiendo (parte de la) una mezcla de ácido/agua al oligómero vinílico catiónico a temperaturas entre la temperatura ambiente y la temperatura de reacción de la polimerización en disolución;

15 2. añadiendo en primer lugar (parte de) un ácido, seguido de (parte de) agua;

3. o añadiendo en primer lugar (parte de) agua, seguido de (parte de) ácido;

20 4. en lugar de añadir una mezcla de agua/ácido al oligómero vinílico catiónico, el oligómero vinílico catiónico también se puede añadir al agua o a la mezcla de agua/ácido. Esto puede ser beneficioso en términos de obtener un menor pico de viscosidad durante la dispersión. Esto se puede realizar a cualquier temperatura entre la temperatura ambiente y la temperatura de reflujo del disolvente usado para la polimerización en disolución.

El oligómero vinílico catiónico se puede neutralizar parcial o completamente mediante adición de un ácido, antes, durante o después de la dispersión. Opcionalmente, al medio acuoso se puede añadir algo de disolvente y/o tensioactivo para ayudar a la dispersión.

25 Los ácidos que se pueden usar para hacer catiónicos a los grupos amina no iónicos incluyen ácidos orgánicos como por ejemplo ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido láurico y ácido esteárico, o ácidos inorgánicos como ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido sulfúrico. También se pueden usar mezclas de tales ácidos. Se prefiere el uso de ácidos orgánicos. Se prefiere especialmente la neutralización con ácidos monocarboxílicos de C₁ a C₆ orgánicos, incluso son más preferidos el ácido acético y/o el ácido fórmico. Preferiblemente, se usan ácidos con un pKa menor que el del monómero funcionalizado con amina.

30

El grupo funcional de amina también se puede hacer catiónico mediante reacción con agentes arilantes o alquilantes como haluros de alquilo o sulfatos de dialquilo, por ejemplo yoduro de metilo, bromuro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo y sulfatos de dimetilo. Como alternativa, se pueden usar epiclorhidrina o epóxidos como óxido de etileno, óxido de propileno o derivados epoxídicos de bisfenol A.

35

Cuando los monómeros funcionalizados con amina están completamente o al menos parcialmente neutralizados antes de la polimerización (preneutralizados), puede ser necesario menos ácido o ninguno para facilitar la dispersión. La cantidad de ácido en tal caso puede oscilar de 0,2 a 5 equivalentes, preferiblemente de 0,4 a 2,5 equivalentes, más preferiblemente de 0,75 a 1,5 equivalentes, y lo más preferible de 0,8 a 1,2 equivalentes en una base molar en la cantidad de monómero funcionalizado con amina usado.

40

Preferiblemente, el contenido de sólidos de la disolución de oligómero vinílico catiónico antes de la dispersión es $\geq 40\%$ en peso, más preferiblemente $\geq 50\%$ en peso, e incluso más preferiblemente $\geq 60\%$ en peso.

45

Durante la etapa de dispersión se puede usar un cizallamiento normal. Si es necesario, se puede usar un cizallamiento elevado. Después de la dispersión, el contenido de sólidos de la dispersión de oligómero vinílico catiónico es preferiblemente $\geq 10\%$ en peso, y más preferiblemente $\geq 20\%$ en peso.

Preferiblemente, el contenido de sólidos del polímero de oligómero vinílico catiónico está en el intervalo de 30 a 70% en peso, más preferiblemente 35 a 55% en peso, y lo más preferible 40 a 50% en peso, basado en el peso de la composición de revestimiento.

50

El pH de la composición de revestimiento acuosa obtenida mediante el procedimiento de la invención está preferiblemente en el intervalo de 3 a 7, y más preferiblemente de 4 a 6.

El polímero de oligómero vinílico catiónico se puede preparar mediante técnicas estándar de polimerización en emulsión, usando polimerización por radicales libres de monómeros vinílicos, en presencia del oligómero vinílico catiónico. El polímero puede ser de una sola fase, secuencial, de múltiples fases, o se puede preparar mediante polimerización en gradiente. Si es deseable, se puede usar una siembra. Esta siembra se puede preformar.

La polimerización mediante radicales libres se puede llevar a cabo mediante técnicas bien conocidas en la técnica, como por ejemplo mediante polimerización en emulsión. Además, la polimerización mediante radicales libres se puede llevar a cabo como un procedimiento de polimerización por lotes, de múltiples etapas, semicontinuo o como un procedimiento de polimerización en gradiente (también conocido como velocidad de alimentación variable). Preferiblemente, el polímero vinílico se prepara mediante polimerización en emulsión en presencia del oligómero vinílico catiónico.

Los iniciadores adecuados que producen radicales libres incluyen peróxidos inorgánicos tales como persulfato de K, Na o de amonio, peróxido de hidrógeno, o percarbonatos; peróxidos orgánicos tales como hidroperóxido de t-butilo e hidroperóxido de cumeno; peróxidos de dialquilo tales como peróxido de di-t-butilo; peroxiésteres tales como perbenzoato de t-butilo y similares; y también se pueden usar mezclas. Los peroxicompuestos se usan en algunos casos de forma ventajosa en combinación con agentes reductores adecuados (sistemas redox), tales como piro-sulfito o bisulfito de Na o de K, y ácido isoascórbico. También se pueden emplear de forma útil, como parte del sistema iniciador de redox, compuestos metálicos tales como Fe.EDTA (EDTA es ácido etilendiaminotetraacético). También se pueden usar iniciadores azofuncionales. Los iniciadores azo preferidos incluyen azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléico). La cantidad de iniciador o sistema iniciador usada es convencional, por ejemplo en el intervalo de 0,05 a 4% en peso, basada en los monómeros vinílicos totales usados. Los iniciadores preferidos incluyen persulfatos de amonio, persulfatos de sodio, persulfatos de potasio, azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y/o hidroperóxido de t-butilo.

El uso de ciertos monómeros vinílicos también puede generar radicales libres. Por ejemplo, la diacetonaacrilamida genera radicales libres a temperaturas por encima de alrededor de 110°C, provocando de ese modo la autopolimerización, y de este modo puede anular la necesidad de cualesquiera iniciadores adicionales de radicales libres.

Si se desea, tras la dispersión del oligómero vinílico catiónico, o después de terminar de preparar la dispersión de polímero de oligómero vinílico catiónico final, el disolvente se puede eliminar completamente o parcialmente, por ejemplo mediante extracción con vapor o destilación a vacío. Como alternativa, el disolvente se puede eliminar y después se puede añadir nuevo disolvente a la cantidad requerida para la aplicación pretendida.

La cantidad de disolvente orgánico en la composición de revestimiento acuosa es preferiblemente $\leq 30\%$ en peso, más preferiblemente $\leq 18\%$ en peso, o incluso más preferiblemente $\leq 10\%$ en peso por peso de la composición de revestimiento acuosa obtenida a partir del procedimiento de la invención.

La polimerización en emulsión acuosa para preparar el polímero de oligómero vinílico catiónico se puede efectuar usando uno o más agentes emulsionantes convencionales, siendo estos tensioactivos. Se prefieren tensioactivos aniónicos y no iónicos, y combinaciones de los dos tipos.

Los tensioactivos adecuados incluyen, pero no se limitan a, tensioactivos aniónicos y/o no iónicos convencionales, y sus mezclas, tales como sales de Na, K y NH_4 de dialquilsulfosuccinatos, sales de Na, K y NH_4 de aceites sulfonados, sales de Na, K y NH_4 de ácidos alquilsulfónicos, alquilsulfatos de Na, K y NH_4 , sales de metales alcalinos de ácidos sulfónicos; alcoholes grasos, ácidos grasos etoxilados y/o amidas grasas, y sales de Na, K y NH_4 de ácidos grasos, tales como estearato de Na y oleato de Na. Otros tensioactivos aniónicos incluyen grupos alquilo o (alc)arilo enlazados a grupos ácido sulfónico, grupos semiéster de ácido sulfúrico (enlazados a su vez a grupos poliglicoléter), grupos ácido fosfónico, análogos de ácido fosfórico y fosfatos o grupos ácido carboxílico. Los tensioactivos no iónicos incluyen compuestos de poliglicoléter, y preferiblemente compuestos de polióxido de etileno, como se describen en "Non-Ionic Surfactants — Physical Chemistry" editado por M.J. Schick, M. Decker 1987.

La cantidad de tensioactivo está preferiblemente en el intervalo de 0 a 5% en peso, más preferiblemente 0 a 2% en peso, lo más preferible 0 a 1% en peso, incluso más preferiblemente 0 a 0,5% en peso, y especialmente 0% en peso, basado en los sólidos de polímero de oligómero vinílico catiónico. Si se usa tensioactivo, preferiblemente se debería usar un tensioactivo no iónico o un tensioactivo anfótero.

En principio, puede haber cualquier otro polímero en la composición de revestimiento acuosa obtenida mediante el procedimiento de la invención, incluyendo los ejemplos: poliésteres, poliamidas, poliuretanos, uretano-acrílicos, polímeros vinílicos, y sus mezclas.

La composición acuosa de la invención puede contener ingredientes convencionales; los ejemplos incluyen pigmentos, colorantes, plastificantes, espesantes, estabilizantes térmicos, agentes niveladores, agentes contra cráteres, cargas, inhibidores de la sedimentación, absorbentes de UV, antioxidantes, sales secantes, codisolventes, agentes humectantes, agentes igualadores, y similares, introducidos en cualquier etapa del proceso de producción, o subsiguientemente. Es posible incluir una cantidad de óxido de antimonio en las dispersiones, para potenciar las propiedades pirorretardantes. La composición de esta invención también puede contener otros diversos ingredientes, tales como extendedores (por ejemplo carbonato de calcio y arcilla china), dispersantes tales como auxiliares de la dispersión del pigmento, modificadores de la reología, biocidas, y agentes antiespumantes.

Tales aditivos están comercialmente disponibles. Sin embargo, se entenderá que estos aditivos no son necesarios para obtener las propiedades como se describen en esta invención, y no se añaden cuando afectan de forma negativa a estas propiedades.

En particular, la composición de la invención puede estar en forma de (es decir, se puede formular como) una pintura, un barniz o una laca para uso arquitectónico o industrial, para aplicaciones interiores así como exteriores.

Las composiciones de revestimiento de la invención se pueden aplicar a una amplia variedad de sustratos, tales como por ejemplo madera, papel, plástico y películas plásticas como polietileno o polipropileno, especialmente cuando las películas se tratan con plasma; fibra (incluyendo pelo y material textil), metal, vidrio, cerámica, escayola, asfalto, cartón, cuero y hormigón. Los sustratos más preferidos son la madera y el cartón. La aplicación a un sustrato se puede hacer mediante cualquier método convencional, incluyendo el cepillado, inmersión, revestimiento por flujo, pulverización, revestimiento en rodillos y revestimiento con almohadilla.

La composición, una vez aplicada, se puede dejar secar de forma natural a temperatura ambiente, y más preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 10 a 28°C.

Se proporciona además según la invención un sustrato que posee un revestimiento de imprimación pigmentado o no pigmentado, derivado de una composición de revestimiento acuosa obtenida mediante un procedimiento como se define anteriormente. Preferiblemente, el sustrato posee un revestimiento de capa de acabado pigmentado derivado de una composición de revestimiento acuosa obtenida mediante el procedimiento como se define anteriormente.

Se proporciona además según la invención un método para revestir un sustrato, que comprende aplicar una composición de revestimiento acuosa, obtenida mediante un procedimiento como se define anteriormente, a un sustrato, y secar la composición para obtener un revestimiento denominado un imprimador. También se puede aplicar sobre la parte superior del revestimiento del imprimador seco una segunda capa de pintura denominada capa de acabado.

La presente invención se ilustra ahora además pero de ningún modo está limitada haciendo referencia a los siguientes ejemplos. Excepto que se especifique de otro modo, todas las partes, porcentajes y relaciones están en peso. El prefijo C antes de un número de un ejemplo significa que es un ejemplo comparativo.

En los ejemplos, se emplean las siguientes abreviaturas o marcas:

NeoCryl XK-90 = emulsión acrílica disponible de DSM NeoResins BV

NeoCryl XK-37 = emulsión acrílica disponible de DSM NeoResins BV

Disperbyk 190 = dispersante de pigmento no iónico de BYK

Tego Foamex 810 = desespumante de Tego

Kronos 2190 = pigmento de TiO₂ de DuPont

Blanc Fixe N = extendedor de sulfato de bario, una carga de Solvay

ASP 170 = extendedor de silicato de aluminio, una carga de Engelhard-BASF

Texanol = monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, un coalescente de Eastman

Borchigel L75N = un espesante no iónico de Borchers

Rhodafac RS-710 = un tensioactivo aniónico a base de fosfato, disponible de Rhodia

Disponil AFX4060 = un tensioactivo no iónico, disponible de Cognis

Nuvis FX1070 = un espesante de poliuretano, disponible de Sasol Servo

Dehydran 1293 = un desespumante, disponible de Cognis

Surfynol 104E = un agente humectante, disponible de Air Products

NeoCryl BT-24 = emulsión acrílica, composición disponible de DSM NeoResins BV.

Tioxide TR92 = pigmento, disponible de Huntsman

5 AMP 95 = aminoalcohol primario y amina multifuncional, disponible de Angus

MMA = metacrilato de metilo

BMA = metacrilato de n-butilo

MAA = ácido metacrílico

EA = acrilato de etilo

10 BA = acrilato de n-butilo

DMAEMA = etilmetacrilato de dimetilamina

IPA = alcohol isopropílico

AIBN = azoisobutironitrilo

LMKT = laurilmercaptano

15 iOTG = tioglicolato de iso-octilo

3-MPA = ácido 3-mercaptopropiónico

iAA = ácido iso-ascórbico

tBHPO = hidroperóxido de terc-butilo

Ejemplo 1: preparación de oligómero vinílico catiónico y dispersión en agua

20 Un matraz de vidrio de fondo redondo, de tres bocas, de 2 litros, equipado con un agitador, una entrada de N₂, un termómetro y deflectores, se cargó con IPA (320 g). A continuación, se añadió AIBN (4,7 g) al reactor. En un embudo de goteo, se mezclaron MMA (399,0 g), DMAEMA (70,4 g), LMKT (2,4 g) e (iOTG, 2,4 g) (la alimentación se mantuvo a temperatura ambiente). La temperatura se elevó hasta 80°C. A 80°C, la alimentación de monómero se añadió durante un período de 180 minutos. Después, se

25 añadió AIBN (1,2 g), y la mezcla de reacción se mantuvo a 80°C durante 60 minutos. La disolución resultante de oligómero vinílico catiónico tuvo un contenido de sólidos de 60% en peso.

Después, se añadió al reactor una disolución de ácido fórmico (20,6 g) en agua (1099,4 g), y la dispersión resultante se enfrió hasta la temperatura ambiente. La dispersión de oligómero vinílico catiónico final tuvo un contenido de sólidos de 25% en peso, y un pH de 5,1 y una viscosidad de Brookfield de 1020 mPa·s. La dispersión acuosa contenía 16,6% en peso de IPA. El Mw del oligómero vinílico catiónico obtenido se determinó mediante GPC que era 53 kg/mol, y el Mn fue 25,2 kg/mol. La Tg calculada del oligómero vinílico catiónico fue 89°C.

30

Se ensayó la exudación de los nudos según el método descrito más abajo, y los resultados se dan en la Tabla 4 a continuación. También se ensayó la ocultación de marcadores, como se muestra más

35 abajo.

Nota: todos los oligómeros vinílicos catiónicos descritos a continuación se prepararon siguiendo el mismo procedimiento como en el ejemplo 1. Se usó la misma cantidad de agente de transferencia de cadena para cada composición de oligómero vinílico catiónico, y por lo tanto el Mw y el Mn de los oligómeros vinílicos catiónicos presentados más abajo deberían de estar en un intervalo similar al Mw y Mn descritos para el ejemplo 1.

40

Ejemplo 2: preparación de un polímero de oligómero vinílico catiónico mediante polimerización en emulsión

Un reactor de vidrio de fondo redondo, de tres bocas, de 2 litros, equipado con un agitador, una entrada de N₂, un termómetro y deflectores, se cargó con la dispersión de oligómero vinílico catiónico preparada en el ejemplo 1 (399,8 g) y agua (98,3 g). Se preparó una alimentación de monómero a partir de MMA (156,5 g) y BA (89,9 g). Se preparó una alimentación de iniciador disolviendo iAA (0,7 g) en agua (56,0 g). El reactor se calentó hasta 85°C, y se añadió tBHPO (1,0 g de una disolución al 30% en peso). Después, la alimentación de monómero y la alimentación de iniciador se añadieron durante un período de

45

90 minutos a 85°C. Después de terminar ambas alimentaciones, la mezcla de reacción se mantuvo a 85°C durante 30 minutos. A la mezcla de reacción se añadió tBHP (0,8 g de una disolución al 30% en peso), seguido de una disolución de iAA al 5% en peso (4,7 g), y la mezcla de reacción se mantuvo a 85°C durante otros 30 minutos. Finalmente, la mezcla se enfrió, se filtró y se recogió. El contenido de sólidos final de la dispersión acuosa fue 42,5% en peso, el pH fue 4,5, la viscosidad de Brookfield fue 114 mPa·s, y el tamaño de partículas fue 153 nm. La dispersión acuosa contenía 8,1% en peso de IPA. Se estimó que el Mw del polímero de oligómero vinílico catiónico obtenido era mayor que 100.000 kg/mol. La Tg calculada del polímero fue 30°C, y la Tg del oligómero vinílico catiónico fue 89°C. El polímero de oligómero vinílico catiónico contenía 55% en peso de oligómero vinílico catiónico, basado en el peso total del polímero de oligómero vinílico catiónico.

Se ensayó la exudación de los nudos según el método descrito más abajo, y los resultados se dan en la Tabla 4 a continuación. También se ensayó la ocultación de los marcadores, como se muestra más abajo.

Nota: todos los polímeros de oligómero vinílico catiónico descritos más abajo se prepararon según el mismo procedimiento como en el ejemplo 2.

Ejemplos 3 a 6: el efecto de la adición de tensioactivos al oligómero vinílico catiónico

Se preparó un oligómero vinílico catiónico según el ejemplo 1. A este oligómero vinílico catiónico se añadió Rhodafac RS-710, respectivamente 0,25% en peso (s/s) para el ejemplo 3 y 2,0% en peso (s/s) para el ejemplo 4. Además, al oligómero vinílico catiónico se añadió 1,9% en peso (s/s) de Disponil AFX4060, para dar el ejemplo 5. La adición de 2% en peso de cloruro de dodecildimetilamonio dio el ejemplo 6. En la Tabla 4 se muestran los resultados de los ensayos de exudación de los nudos.

Ejemplos 7 y 8: el efecto de la adición de tensioactivos sobre el polímero de oligómero vinílico catiónico

Al polímero de oligómero vinílico catiónico preparado según el ejemplo 2 se añadió Rhodafac RS-710, respectivamente 0,25% en peso (s/s) para el ejemplo 7 y 2,0% en peso (s/s) para el ejemplo 8. Los resultados del ensayo de exudación de los nudos se muestran en la Tabla 4.

Ejemplos 9 a 19. Otros efectos sobre los oligómeros vinílicos catiónicos

Los oligómeros vinílicos catiónicos se prepararon según el ejemplo 1 usando las composiciones enumeradas en la Tabla 1. Los ejemplos 9 y 10 incluyeron también estireno en la cadena principal. Los ejemplos 11 y 12 incluyeron monómeros funcionalizados con OH en la cadena principal del oligómero vinílico catiónico. Para el oligómero vinílico catiónico del ejemplo 13, se añadió ácido fórmico a la alimentación de monómero que contiene DMAEMA, preneutralizando de esta manera el DMAEMA. Los ejemplos 14 a 16 muestran la influencia positiva de una Tg en el intervalo de 35 a 75°C. El ejemplo 17 (y el 19) incluyeron MAA como monómero vinílico que contiene grupos funcionales de ácido carboxílico en la cadena principal del oligómero vinílico catiónico. En los ejemplos 18 y 19 (similar al ejemplo 17), en lugar de iOTG/LMKKT, se usó 3-MPA como agente de transferencia de cadena. Los oligómeros vinílicos catiónicos 9-19 no se ensayaron como tal para determinar sus propiedades inhibitorias de la exudación de los nudos, pero se usaron para preparar dispersiones de polímero de oligómero vinílico catiónico (Tabla 3). Todos los oligómeros vinílicos catiónicos (es decir, 1 y 9-19) tuvieron un pH de 4 a 5. En la Tabla 4 se muestran los resultados del ensayo de exudación de los nudos.

Tabla 1. Oligómeros vinílicos catiónicos de las composiciones monoméricas (peso/peso)

	DMAEMA	MMA	BMA	MAA	HEMA	S	Tg °C
Ejemplo 9	15	75	-	-	-	10	89
Ejemplo 10	15	82,5	-	-	-	2,5	89
Ejemplo 11	15	81	-	-	4	-	87
Ejemplo 12	15	83	-	-	2	-	88
Ejemplo 13	15	85	-	-	-	-	89
Ejemplo 14	15	21,9	63,1	-	-	-	35
Ejemplo 15	15	47,7	37,3	-	-	-	55
Ejemplo 16	15	70,5	14,5	-	-	-	75
Ejemplo 17	15	84	-	1	-	-	90

	DMAEMA	MMA	BMA	MAA	HEMA	S	Tg °C
Ejemplo 18	15	85	-	-	-	-	89
Ejemplo 19	15	84	-	1	-	-	90

Ejemplos 20 a 34

5 Los oligómeros vinílicos catiónicos 1 y 9-19 se usaron para preparar polímeros de oligómero vinílico catiónico según el ejemplo 2, para dar los ejemplos 20 a 34. La Tabla 3 presenta los oligómeros vinílicos catiónicos que corresponden a los polímeros de oligómero vinílico catiónico 20 a 34. En la Tabla 2 se muestran las composiciones de monómeros de la parte polimérica de los polímeros de oligómero vinílico catiónico. En la Tabla 3 se dan las especificaciones de los polímeros de oligómero vinílico catiónico. En la Tabla 4 se presentan los resultados del ensayo de exudación de los nudos.

Tabla 2. Composiciones de monómeros de la parte polimérica de los polímeros de oligómero vinílico catiónico (peso/peso)

	MMA	BA	MAA	EA	BMA	Tg °C
Ejemplo 20-27	65,9	34,1	-	-	-	31
Ejemplo 28	61,9	35,1	3	-	-	30
Ejemplo 29	61,9	35,1	3	-	-	30
Ejemplo 30	59,2	35,8	5	-	-	30
Ejemplo 31	52,5	37,5	10	-	-	30
Ejemplo 32	47,8	-	3	49,2	-	30
Ejemplo 33	14,7	-	-	-	85,3	30
Ejemplo 34	52,2	-	-	47,8	-	30

10

15 En el Ejemplo 28, se usó un oligómero vinílico catiónico 17 con 1% en peso de MAA, y en la parte polimérica se incorporaron 3% en peso de MAA. Los ejemplos 29-31 se prepararon usando el oligómero vinílico catiónico preparado según el ejemplo 1, y se incorporaron en la parte polimérica diversas cantidades de MAA. En el ejemplo 32, en la parte polimérica se incorporó una cantidad de 3% en peso de MAA, y se sustituyó BA por EA. El ejemplo 33 es un polímero de oligómero vinílico catiónico que no tiene monómeros vinílicos que contienen grupos funcionales de ácido carboxílico incorporados, y que tiene una composición de polímero vinílico diferente. En el Ejemplo 34, el oligómero vinílico catiónico 19 contenía 1% en peso de MAA, y en la parte polimérica se sustituyó BA por EA.

Ejemplos comparativos 1 y 2

20 Se reprodujeron los ejemplos I y II del documento US 4.304.703. La exudación de los nudos se ensayó según el método descrito más abajo, y los resultados se dan en la Tabla 4 a continuación.

Ejemplo comparativo 3

Se reprodujo el ejemplo 8 del documento US 5.212.251. La exudación de los nudos se ensayó según el método descrito más abajo, y los resultados se dan en la Tabla 4 a continuación.

Ejemplo comparativo 4

25 Se repitió el ejemplo 2, pero ahora con una composición polimérica de MMA/BA 47/53 (peso/peso), dando una Tg calculada (teórica) para la parte polimérica de 0°C. La exudación de los nudos se ensayó según el método descrito más abajo, y los resultados se dan en la Tabla 4 a continuación.

Tabla 3. Especificaciones de los ejemplos 20-34

	Oligómero catiónico (nº de ejemplo)	Contenido de sólidos (%)	pH	Viscosidad* (m.Pa.s.)	Tamaño de partículas (nm)
Ejemplo 20	9	42,5	4,5	98	133
Ejemplo 21	10	42,5	4,6	76	148
Ejemplo 22	11	42,5	4,5	230	141
Ejemplo 23	12	42,5	4,9	101	156
Ejemplo 24	13	42,5	4,6	78	123
Ejemplo 25	14	42,5	4,8	173	185
Ejemplo 26	15	42,5	4,9	200	210
Ejemplo 27	16	42,5	5,1	120	141
Ejemplo 28	17	42,5	4,2	95	267
Ejemplo 29	1	44,3	4,5	153	270
Ejemplo 30	1	42,5	4,3	75	130
Ejemplo 31	1	42,5	3,9	49	113
Ejemplo 32	18	42,5	4,3	75	259
Ejemplo 33	1	43,3	4,6	134	232
Ejemplo 34	19	42,5	4A	127	191

* La viscosidad para las dispersiones del polímero de oligómero vinílico catiónico se midió por medio de un viscosímetro de Brookfield en condiciones ambiente (T = 20 +/- 5°C) y una velocidad de cizallamiento de 60 rpm usando el husillo II.

Ensayo de exudación de los nudos

5 Las dispersiones preparadas en los ejemplos anteriores (65,0 g) se formularon con agua desmineralizada (7,3 g), Disperbyk 190 (1,0 g), Tego Foamex 810 (0,2 g), Kronos 2190 (35,8 g), Blanc Fixe N (7,9 g), ASP 170 (6,7 g), Texanol (5,2 g) y Borchigel L75N (50% en peso en agua, aproximadamente 0,4 a 1,4 g), para dar un imprimador.

10 Se usaron paneles de madera de pino recientemente cortados, con una dimensión de 15 x 6,5 cm², conteniendo cada uno un nudo reciente. El imprimador se aplicó (150 g/m² húmedo), y se secó durante 4 horas a temperatura ambiente. Después, se aplicó a los paneles de madera de pino (100 g/m² húmedo) una capa de terminación pigmentada en blanco basada en NeoCryl XK-90 (58,8% en peso), pigmento Tioxide TR92 (23,8% en peso), etilendiglicol (4,2% en peso), monopropilenglicol (2,4% en peso), agua desmineralizada (3,3% en peso), Borchigel L-75N (como una disolución al 50% en peso en agua desmineralizada) (0,40% en peso), Nuvis FX 1070 (1,40% en peso), Dehydran 1293 (1,4% en peso), Surfynol 104E (0,40% en peso), AMP 95 (0,20% en peso) y NeoCryl BT-24 (3,10% en peso).

15 Esto se dejó secar durante 1 semana a temperatura ambiente. Después, los paneles de ensayo se colocaron en una cabina de QUV, con la cara revestida mirando hacia abajo. Los paneles se sometieron a ciclos, consistiendo cada uno en 12 horas UV (B) y 12 horas de condensación a 50°C. Después de cada ciclo, los paneles se evaluaron en la decoloración determinada por la exudación del nudo. La puntuación se realizó en una media de cinco paneles, y osciló desde 0 (fuertemente decolorado) hasta 3 (ligeramente decolorado) hasta 5 (sin cambio visual). Se llevaron a cabo un máximo de 40 ciclos.

20 En la Tabla 4 se presentan los resultados del ensayo de la exudación de nudos, en la que se da el número de ciclos necesarios para obtener una puntuación de 3 y una puntuación de 0.

25 Los ejemplos 1 y 2 mostraron que los oligómeros vinílicos catiónicos y los polímeros de oligómero vinílico catiónico preparados según la invención tuvieron excelentes propiedades inhibitoras de la exudación de los nudos (es decir, fue necesario un número elevado de ciclos para alcanzar una

puntuación de 3 y de 0). Los ejemplos 3 y 4 muestran que la adición de una cantidad incluso pequeña de tensioactivo aniónico al oligómero vinílico catiónico tuvo un efecto negativo sobre las propiedades inhibidoras de la exudación de los nudos (es decir, se obtuvo decoloración después de llevar a cabo un número pequeño de ciclos). La adición de un tensioactivo no iónico (ejemplo 5) o tensioactivo catiónico (ejemplo 6) tuvo un efecto negativo fuerte sobre las propiedades inhibidoras de la exudación de los nudos.

En el caso de polímeros de oligómero vinílico catiónico, la adición de un 0,25% en peso (s/s) de Rhodafac RS-710 al polímero de oligómero vinílico catiónico (ejemplo 7) no tuvo ningún efecto negativo, y las propiedades inhibidoras de la exudación de los nudos fueron muy buenas. Sin embargo, la adición de 2% en peso (s/s) de Rhodafac RS-710 (ejemplo 8) determinó una disminución en las propiedades inhibidoras de la exudación de los nudos. Los ejemplos 9 a 17 están relacionados con los ejemplos 20 a 28 (véase también la Tabla 3) presentados más abajo.

La presencia de una pequeña cantidad de monómeros funcionalizados con estireno o con OH, hasta 10% en peso de estireno (S) (ejemplo 20-21) o hasta 4% en peso de metacrilato de hidroxietilo (HEMA) (ejemplo 22-23), en el oligómero vinílico catiónico como parte de un polímero de oligómero vinílico catiónico, tuvo un efecto positivo sobre las propiedades inhibidoras de la exudación de nudos (ejemplo 24). La preneutralización del DMAEMA con ácido fórmico tuvo un efecto positivo sobre las propiedades inhibidoras de la exudación de nudos (ejemplo 24). Las Tg teóricas (calculadas) del oligómero vinílico catiónico en el intervalo entre 35 y 75°C también tuvieron un efecto positivo sobre las propiedades inhibidoras de la exudación de los nudos (ejemplos 25-27). La Tabla 4 también muestra que la presencia de MAA (monómero vinílico que contiene grupos funcionales de ácido carboxílico), tanto en el oligómero vinílico catiónico como en la parte del polímero vinílico (ejemplo 28) o sólo en la parte polimérica (ejemplos 29-30) o sólo en la parte del oligómero vinílico catiónico (ejemplo 34), tuvo un efecto positivo sobre las propiedades inhibidoras de la exudación de los nudos. El ejemplo 33 es para un polímero de oligómero vinílico catiónico que tiene una composición polimérica diferente, que también mostró propiedades inhibidoras de la exudación de los nudos muy buenas.

Ensayo de ocultación de marcadores

Sobre un sustrato enyesado, se aplicó una película húmeda de 120 µm de una pintura de pared a base de NeoCryl XK-37. Esta película se dejó secar 2 horas en condiciones ambiente (T = 20 +/- 5°C), seguido del envejecimiento a 52°C durante 16 horas. Se usaron marcadores de Crayón para dibujar rayas horizontales en la parte superior de la pintura de pared. Esta película se secó entonces 2 horas en condiciones ambiente, seguido del secado durante 16 horas a 52°C. Después se aplicó sobre la parte superior de la pintura manchada, usando un rodillo de alambre, una película húmeda de 80 µm de grosor de una pintura (preparada como se describe anteriormente para el ensayo de exudación de los nudos) hecha del oligómero vinílico catiónico o del polímero de oligómero vinílico catiónico como se describe en el ejemplo 1 y 2. Esta película se secó entonces 4 horas en condiciones ambiente, seguido del secado durante 16 horas a 52°C. La ocultación de los marcadores se puntuó en una escala de 0 (= sin marcador visible a lo largo de la pintura aplicada, ocultación completa) a 5 (= sin ocultación de los marcadores observados). En este ensayo, los ejemplos 1 y 2 se puntuaron 3 y 4. Una capa de acabado tradicional (NeoCryl XK-90) se puntuó 0. Este ensayo es representativo para manchas causadas por rotuladores o bolígrafos, fuga de agua y nicotina.

Tabla 4. Resultados del ensayo de exudación de los nudos

	Número de ciclos realizados para lograr una puntuación de 3 (ligera decoloración)	Número de ciclos realizados para lograr una puntuación de 0 (fuerte decoloración)
Ejemplo 1	>25	>40
Ejemplo 2	>25	40
Ejemplo 3	3	12
Ejemplo 4	3	8
Ejemplo 5	-	5
Ejemplo 6	-	10
Ejemplo 7	20	36
Ejemplo 8	8	16
Ejemplo 20	12	30

ES 2 357 357 T3

	Número de ciclos realizados para lograr una puntuación de 3 (ligeramente decolorado)	Número de ciclos realizados para lograr una puntuación de 0 (fuertemente decolorado)
Ejemplo 21	12	36
Ejemplo 22	12	26
Ejemplo 23	12	30
Ejemplo 24	20	36
Ejemplo 25	10	40
Ejemplo 26	8	40
Ejemplo 27	40	>40
Ejemplo 28	38	38
Ejemplo 29	7	>35
Ejemplo 30	7	>35
Ejemplo 31	22	>35
Ejemplo 32	16	>37
Ejemplo 33	16	40
Ejemplo 34	7	37
Ejemplo comparativo 1	< 8	< 14
Ejemplo comparativo 2	< 8	< 14
Ejemplo comparativo 3	1	< 14
Ejemplo comparativo 4	1	5

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para obtener una composición de revestimiento acuosa que comprende un oligómero vinílico catiónico, que comprende las siguientes etapas:

- 5 I. preparar un oligómero vinílico catiónico mediante polimerización en disolución o en masa de componentes que comprenden:
- i) 2 a 50% en peso de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales de amina seleccionados del grupo que consiste en grupos funcionales de amina no iónicos (a), grupos funcionales de amonio cuaternario permanentes (b), grupos funcionales de amina neutralizados (c), y sus mezclas;
- 10 ii) 20 a 98% en peso de (met)acrilatos de alquilo de C₁ a C₁₈;
- iii) 0 a 30% en peso de monómeros a base de estireno;
- iv) 0 a 15% en peso de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales hidroxílicos; y
- v) 0 a 15% en peso de monómeros vinílicos diferentes de aquellos de i), ii), iii) y iv);
- en los que i), ii), iii), iv) y v) suman 100%; y
- 15 II. dispersar el oligómero vinílico catiónico en un medio acuoso, y neutralizar los grupos funcionales de amina no iónicos.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, que comprende una etapa III adicional, la preparación de un polímero de oligómero vinílico catiónico mediante polimerización en emulsión de monómeros vinílicos en presencia del oligómero vinílico catiónico disperso preparado en la etapa II; y en el que el % en peso del oligómero vinílico catiónico es 1 a 70% en peso, basado en el peso del polímero de oligómero vinílico catiónico.

20

- 3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que la etapa III comprende la polimerización en emulsión de componentes que comprenden:
- 25 i) 0 a 10% en peso de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales de amina seleccionados del grupo que consiste en grupos funcionales de amina no iónicos (a), grupos funcionales de amonio cuaternario permanentes (b), grupos funcionales de amina neutralizados (c), y sus mezclas;
- ii) 40 a 100% en peso de (met)acrilatos de alquilo de C₁ a C₁₈;
- iii) 0 a 30% en peso de monómeros a base de estireno;
- 30 iv) 0 a 15% en peso de monómeros vinílicos que poseen grupos funcionales hidroxílicos; y
- v) 0 a 20% en peso de monómeros vinílicos diferentes de aquellos de i), ii), iii) y iv);
- en los que i), ii), iii), iv) y v) suman 100%.

4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 2 ó 3, en el que el % en peso del oligómero vinílico catiónico es 5 a 55% en peso basado en el peso del polímero de oligómero vinílico catiónico.

35

5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el peso molecular medio ponderal del oligómero vinílico catiónico es ≤ 80.000 g/mol.

6.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el oligómero vinílico catiónico se prepara mediante polimerización en disolución.

7.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la Tg del oligómero vinílico catiónico está en el intervalo de 30 a 100°C.

40

8.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en el que la Tg del polímero vinílico es $\geq 30^\circ\text{C}$.

9.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, en el que el polímero de oligómero vinílico catiónico comprende menos de 30% en peso de monómeros a base de estireno, basado en el peso del polímero de oligómero vinílico catiónico.

45

- 10.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, en el que el polímero de oligómero vinílico catiónico comprende menos de 15% en peso de monómeros funcionalizados con hidroxilo, basado en el peso del polímero de oligómero vinílico catiónico.
- 5 11.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de revestimiento acuosa comprende menos de 1% en peso de tensioactivo.
- 12.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el oligómero vinílico catiónico comprende un intervalo de 0 a 5% en peso de monómeros vinílicos que contienen grupos funcionales de ácido carboxílico.
- 10 13.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 12, en el que el polímero vinílico comprende un intervalo de 0 a 20% en peso de monómeros vinílicos que contienen grupos funcionales de ácido carboxílico.
- 14.- Un sustrato revestido con una composición de revestimiento acuosa obtenida a partir del procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
- 15 15.- Un sustrato revestido con un revestimiento de imprimador que comprende una composición de revestimiento acuosa obtenida a partir del procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, y al menos una capa de acabado.