



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 596**

51 Int. Cl.:
C08K 5/23 (2006.01)
C09D 201/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08725679 .8**
96 Fecha de presentación : **15.02.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2121824**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.11.2009**

54 Título: **Procedimiento para reducir la contaminación superficial de composiciones acuosas de revestimiento.**

30 Prioridad: **15.02.2007 US 901445 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.05.2011

73 Titular/es: **ARKEMA Inc.**
2000 Market Street
Philadelphia, Pennsylvania 191, US

72 Inventor/es: **Shay, Gregory, D.;**
Brennan, David, J. y
Davis, Herb, S.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 359 596 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 reducir la contaminación superficial de composiciones acuosas de revestimiento

Campo de la descripción

5 Las realizaciones de la presente invención se refieren a la contaminación superficial de composiciones acuosas que contienen látex, como un látex y una pintura al látex

Antecedentes

10 El endurecimiento rápido, también denominado secado rápido o fraguado rápido, de pinturas de tráfico acuosas a base de látex está siendo muy utilizado actualmente. Una ventaja de estas pinturas al agua es que contienen cantidades bajas de compuestos orgánicos volátiles en comparación con las pinturas a base de disolventes. Sin embargo, los procedimientos químicos implicados en el mecanismo de endurecimiento rápido de estas pinturas pueden llevar a situaciones en las que la pintura contamina superficialmente las superficies del procedimiento, como por ejemplo, en el equipamiento de pulverización. Típicamente, las pinturas de tráfico se aplican mediante pulverización desde un vehículo en movimiento. La contaminación superficial en las superficies metálicas de los procedimientos, como en las superficies de la boquilla de pulverización del vehículo, puede dar lugar a la pérdida de productividad. Desde la aceptación más amplia de las pinturas acuosas para tráfico a finales de la década de los años ochenta, ha existido este problema para los usuarios de pinturas de tráfico, especialmente cuando se usan pinturas que contienen aditivos poliamina y poliimina, como polietilenimina, en combinación con una superficie del procedimiento metálica donde el metal no es acero inoxidable.

20 Sería deseable tener una composición acuosa que contenga látex, como una pintura de tráfico, en la que el problema de contaminación superficial se redujera sustancialmente. En el documento WO 96/22338 se describe una composición acuosa de revestimiento de endurecimiento rápido que comprende una emulsión acuosa aniómicamente estabilizada de un copolímero que contiene dos o más monómeros etilénicamente insaturados, un componente poliimina y una base volátil. En el documento EP 1.118.391 se describe un procedimiento de mejora del tiempo de secado de un revestimiento exterior espeso que contiene un aglutinante de fraguado rápido que comprende la aplicación del revestimiento como, al menos, dos capas separadas. En el documento DE 103.32.152 se describen (poli) uretdionas con grupos perfluoroalquilos terminales y/o laterales y revestimientos que contienen estos compuestos en combinación con triazoles. El documento WO 2008/100608 es una patente en tramitación junto con la presente en la que se describen látex acuosos de endurecimiento rápido y composiciones de revestimiento que incluyen un componente triazol.

Sumario

30 Entre las realizaciones de la presente divulgación se incluyen un procedimiento como se define en la reivindicación 1 que comprende aplicar como revestimiento una composición que comprende un triazol como agente reductor de la contaminación superficial, comprendiendo además la composición:

35 (a) una dispersión acuosa aniónicamente estabilizada de un copolímero, comprendiendo el copolímero en forma polimerizada una mezcla de polimerización que comprende dos o más monómeros etilénicamente insaturados en los que, basado en el peso total de todos los monómeros etilénicamente insaturados en la mezcla de polimerización, del 0 al 4 por ciento en peso de los monómeros son monómeros de ácido carboxílico alifático alfa, beta etilénicamente insaturados;

40 (b) de 0,2 a 5 partes en peso de una poliimina basado en 100 partes en peso de los sólidos del componente (a) y

(c) del 0,1 al 1,0 por ciento en peso de una base volátil basado en 100 partes en peso de los sólidos de copolímero seco del componente (a);

en el que la cantidad de triazol es de 0,01 a 5 parte en peso basado en 100 partes en peso de los sólidos de copolímero del componente (a).

45 El sumario anterior de la presente divulgación no pretende describir cada realización descrita o toda implementación de la presente descripción. Más en particular, la siguiente descripción pone ejemplos de realizaciones ilustrativas. En varios puntos de la solicitud, se proporcionan directrices a través de listas de ejemplos, los cuales pueden usarse en combinaciones diversas. En cada caso, la lista enumerada sirve sólo como grupo representativo y no debe interpretarse como una lista exclusiva a no ser que se establezca explícitamente como tal.

Definiciones

50 Según se usa en este documento, "un", "uno", "el", "al menos uno" y "uno o más" se usan indistintamente. Los términos "comprende", "incluye" y variaciones de los mismos no tienen un significado limitante cuando estos términos aparecen en la descripción y en las reivindicaciones. Así, por ejemplo, puede interpretarse que una composición acuosa de revestimiento de endurecimiento rápido que incluye una dispersión acuosa aniómicamente

estabilizada de "un" copolímero significa que la dispersión acuosa aniónicamente estabilizada incluye "uno o más" copolímeros.

Según se usa en este documento, la expresión "y/o" significa uno o todos los elementos enumerados.

5 Según se usa en este documento, el término "seco" significa en ausencia sustancial de agua y la expresión "base seca" se refiere al peso de un material seco.

A los fines de la presente descripción, la expresión "copolímero" significa un polímero derivado de más de una especie de monómero.

Según se usa en este documento, "Tg" es la abreviatura de temperatura de transición vítrea.

Según se usa en este documento "ml" es la abreviatura de mililitro(s).

10 Según se usa en este documento "mm" es la abreviatura de milímetro(s).

Según se usa en este documento "mil" es la abreviatura de una unidad de longitud igual a 1/1.000 parte de una pulgada ($2,54 \times 10^{-5}$ m).

Según se usa en este documento "°C" es la abreviatura de grados Celsius.

Según se usa en este documento "g" es la abreviatura de gramo(s).

15 Según se usa en este documento, "arilo" se refiere a un compuesto cuyas moléculas tienen la estructura en anillo característica de benceno, naftaleno, fenantreno y antraceno (es decir, el anillo de 6 carbonos del benceno o los anillos condensados de 6 carbonos del otro derivado aromático).

Según se usa en este documento, "halógeno" se refiere a uno de los elementos electronegativos del grupo VIIA de la tabla periódica (flúor, cloro, bromo y yodo).

20 También en este documento, los listados de intervalos numéricos por extremos incluyen todos los números incluidos en dicho intervalo (p. ej., del 1 al 5 incluyen 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4 y 5).

Para los fines de la presente descripción, la expresión "temperatura ambiente" significa de 20°C a 25°C.

Según se usa en este documento, la expresión "superficie metálica del procedimiento" significa una superficie metálica con la que la composición entra en contacto durante su uso o preparación.

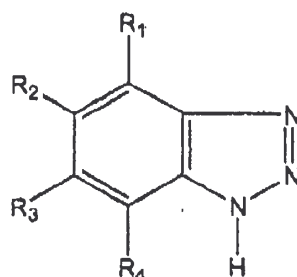
25 Según se usa en este documento, el término "triazol" incluye el compuesto en forma de sal y/o no sal.

Descripción detallada

El procedimiento de la presente descripción incluye la preparación de una composición que incluye un látex acuoso, una base volátil, una poliimina y/o una poliamina y un triazol.

30 En las realizaciones de la presente descripción se emplea un triazol en una cantidad que es suficiente para reducir la cantidad de contaminación superficial en una superficie metálica del procedimiento como se determina mediante la prueba de contaminación superficial descrita en este documento. La cantidad de triazol empleada es de 0,01 a 5 partes en peso, basado en 100 partes secas en peso de un copolímero que incluye en forma polimerizada una mezcla de polimerización que comprende dos o más monómeros etilénicamente insaturados donde, basado en el peso total de todos los monómeros en la mezcla de polimerización, del 0 al 4 por ciento en peso de los monómeros son monómeros sólidos de ácido carboxílico alifático alfa, beta etilénicamente insaturado. La cantidad de triazol empleado también puede ser de 0,1 a 3 partes, basado en 100 partes sólidas en peso del copolímero de la dispersión acuosa aniónicamente estabilizada. Además, en algunas realizaciones, la cantidad de triazol empleado puede ser de 0,25 a 1,5 partes.

En diversas realizaciones, el triazol comprende un compuesto de la estructura:



40

donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo, arilo, halógeno, amino, alquilamino, dialquilamino, hidroxilo, nitro, acetamido, trifluorometilo, ácido sulfónico y ciano.

En una realización preferida R_1 , R_3 y R_4 son hidrógeno y R_2 es alquilo.

5 Ejemplos de triazoles adecuados son benzotriazol, 5-metil-1H-benzotriazol (tolitriazol), 7-acetamido-5-metil-1,2,3-benzotriazol, 5-acetamido-5-metil-1,2,3-benzotriazol, 5-amino-6-metil-1,2,3-benzotriazol, 7-amino-5-metil-1,2,3-benzotriazol, 6-metil-4-nitro-1,2,3-benzotriazol, 4,6-dimetilbenzotriazol, 5-butil-4-nitro-1H-benzotriazol, 4-cloro-5-metil-1H-benzotriazol, 5-cloro-6-metil-1H-benzotriazol, 7-hidroxi-5-metil-1H-benzotriazol-4,6-dicarbonitrilo, 5-hexil-1H-benzotriazol, 5-metil-1H-benzotriazol-4-amino, 6-metil-1H-benzotriazol-5-ol, 5-etil-6-nitro-1H-benzotriazol, 5-metil-6-nitro-1H-benzotriazol, 4-bromo-5,6-dimetil-1H-benzotriazol, 5-etil-1H-benzotriazol, 4,5,6,7-tetrametil-1H-benzotriazol, 5-(1,1,4-trimetilpentil)-1H-benzotriazol, 5-(1,1-dimetilpropil)-1H-benzotriazol, 5-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-1H-benzotriazol, 5-(1,1-dimetiletil)-1H-benzotriazol, 5-octil-1H-benzotriazol, 4,5-dimetil-1H-benzotriazol, 5-cloro-6-metil-4-nitro-1H-benzotriazol, 5,6-dimetil-4-nitro-1H-benzotriazol, 5-metil-4,6-dinitro-1H-benzotriazol, 5-metil-4-nitro-1H-benzotriazol, 5-metil-4-nitrofluorometil-1H-benzotriazol, 5-metil-6-trifluorometil-1H-benzotriazol, 5-butil-1H-benzotriazol-4-ol, 5-metil-1H-benzotriazol-4-ol, 5,6-dimetil-1H-benzotriazol, 5-etil-1H-benzotriazol, 5-dodecil-1H-benzotriazol y 5-butil-1H-benzotriazol, siendo los ejemplos preferidos benzotriazol y tolitriazol. También pueden emplearse mezclas de triazoles.

Se entiende que el triazol puede presentarse en la forma neutra o en forma de sal, y que estas formas son fácilmente interconvertibles mediante procedimientos simples conocidos. El triazol puede emplearse en forma de sal o en forma de no sal, o una mezcla de ambas. En algunas realizaciones, el procedimiento puede emplear una composición en la que el triazol empleado puede tener un pH superior a 7 y, en esta situación, al menos parte del triazol puede estar en forma de sal, p. ej., la sal de sodio o amonio del triazol. Por consiguiente, como se usa en este documento, el término "triazol" incluye el compuesto en forma de sal y/o no sal.

En una realización preferida, el triazol comprende al menos una sal de triazol de metal alcalino o al menos una sal de triazol de amonio. Entre los triazoles preferidos se incluyen benzotriazol sódico y tolitriazol sódico.

25 El procedimiento de la presente descripción emplea al menos un látex sintético. Como es bien conocido, un látex sintético es una dispersión acuosa de partículas de polímero preparada mediante polimerización por emulsión de uno o más monómeros. El látex puede tener una distribución de tamaño de partícula monomodal o polimodal, p. ej., bimodal. Los látex utilizados para aplicaciones de endurecimiento rápido son bien conocidos por los expertos en la técnica y muchos de estos látex están disponibles en el mercado. También pueden emplearse mezclas o combinaciones de látex.

En diversas realizaciones, el polímero del látex puede ser un copolímero. El látex puede contener un único copolímero o más de un copolímero. De forma ventajosa, en algunas realizaciones, el polímero del látex tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de -50°C a 100°C .

35 En diversas realizaciones, los copolímeros que son útiles solos, en oposición a aquellos más útiles en una mezcla, puede tener una T_g no inferior a -10°C , preferiblemente al menos 0°C . En algunas realizaciones, la T_g del copolímero no es mayor de 50°C y, en algunos ejemplos, la T_g puede ser de hasta 40°C . El intervalo generalmente preferido es de 0°C a 40°C . En la presente descripción, la T_g del copolímero puede determinarse mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB).

40 Mientras que un intervalo amplio de composiciones monoméricas son útiles para el componente copolimérico de la composición acuosa de revestimiento de endurecimiento rápido, en algunas realizaciones se prefiere que el copolímero no esté reticulado en virtud de que están presentes monómeros no reticulados en el grupo de monómeros etilénicamente insaturados en la mezcla de polimerización a partir de la cual se prepara. Es decir, es deseable que el copolímero se produzca mediante polimerización en ausencia de monómeros reticulados o de algún otro agente de reticulación. Además, en estas realizaciones, es deseable que no haya otra fuente de reticulación covalente en la composición acuosa de revestimiento de endurecimiento rápido.

En realizaciones alternativas, pueden desearse que el copolímero esté ligeramente reticulado. Esto puede conseguirse mediante la inclusión en la mezcla de polimerización a partir de la cual se prepara el copolímero de un monómero que se multifuncional y de utilidad conocida como agente de reticulación como, por ejemplo, divinilbenceno o (met)acrilato de alilo. En tales realizaciones, el contenido de monómeros reticulados en el copolímero puede estar limitado a no más del 2 por ciento en peso, preferiblemente del 0,001 al 2 por ciento en peso, más preferiblemente del 0,01 al 1,5 por ciento en peso y, aún más preferiblemente, del 0,1 al 1 por ciento en peso, donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de los monómeros en la mezcla de polimerización.

Pueden usarse una amplia variedad de monómeros para preparar copolímeros adecuados para su uso en el procedimiento de la presente descripción. Los copolímeros de (met)acrilato que comprenden principalmente monómeros de (met)acrilato son un tipo de copolímero deseable.

Para los fines de la presente divulgación, el término "(met)" indica que el compuesto de metilo sustituido está incluido en la clase de compuestos modificados por ese término. Por ejemplo, el término ácido (met)acrílico representa ácido

acrílico y ácido metacrílico.

Como se usa en este documento la expresión "copolímero de (met)acrilato" significa un copolímero que contiene en forma polimerizada al menos el 80 por ciento en peso de monómeros de (met)acrilato y monómeros de ácido (met)acrílico, donde el porcentaje en peso se basa en el peso total de los monómeros en la mezcla de polimerización. En algunas realizaciones, el copolímero puede contener en forma polimerizada al menos el 90 por ciento en peso de monómero de (met)acrilato y monómeros de ácido (met)acrílico, mientras que incluso se prefieren más las realizaciones en las que el copolímero contiene en forma polimerizada al menos el 95 por ciento en peso de monómeros de (met)acrilato y monómero de ácido (met)acrílico.

En diversas realizaciones, el copolímero puede ser un (met)acrilato puro, o un (met)acrilato puro excepto por la inclusión de una semilla no de (met)acrilato en el misma. Estos copolímeros consisten esencialmente en monómeros de (met)acrilato o en monómeros de (met)acrilato y monómeros de ácido (met)acrílico.

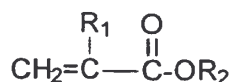
La expresión "monómeros de (met)acrilato" significa incluir los monómeros que se usan para preparar los copolímeros de (met)acrilato que son adecuados para el uso en el procedimiento de la presente descripción. Entre estos se incluyen acrilatos convencionalmente conocidos como, por ejemplo, ésteres de alquilo de ácido acrílico, representados por la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$, y ácido metacrílico, representado por la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CCOR}$, donde R es un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo sustituido que contiene de 1 a 16 átomos de carbono. La expresión "monómeros de ácido (met)acrílico" significa incluir ácido acrílico, ácido metacrílico y/o derivados sustituidos de los mismos.

La expresión "monómeros de (met)acrilato" según se usa en este documento significa también incluir los monómeros de acrilato de monovinilo y metacrilato. Entre los (met)acrilatos pueden incluirse ésteres, amidas y derivados sustituidos de los mismos. Generalmente, los (met)acrilatos preferidos son acrilatos y metacrilatos de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$.

Entre los ejemplos de (met)acrilatos adecuados se incluyen acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de octilo y acrilato de isooctilo, acrilato de n-decilo, acrilato de isodecilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de isopropilo así como acrilato de 2-hidroxietilo y acrilamida. Los (met)acrilatos preferidos son acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de octilo, acrilato de isooctilo, metacrilato de metilo y metacrilato de butilo. Otros monómeros adecuados son acrilatos y metacrilatos de alquilo inferiores incluyendo monómeros de éster acrílico y metacrílico: acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de decilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de sec-butilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isodecilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de t-butilaminoetilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de glucidilo, metacrilato de dicitropentenilo y metacrilato de fenilo.

Los monómeros adecuados para su uso como componentes en polímeros se clasifican a menudo como monómeros "duros" o "blandos", dependiendo de la temperatura de transición vítrea (T_g) del homopolímero preparado a partir del monómero. Como se usa en este documento, un monómero duro se caracteriza porque tiene una T_g mayor de 40°C para su homopolímero, mientras que un monómero blando se caracteriza porque tiene una T_g de 40°C o menos para su homopolímero. Un monómero de (met)acrilato preferido es metacrilato de metilo.

Los monómeros de (met)acrilato no funcional blando tienen la fórmula:



donde R_1 se selecciona entre el grupo compuesto por hidrógeno y metilo, y R_2 es un grupo alquilo, que preferiblemente tiene hasta 15 átomos de carbono. Según se usa en este documento, el término "alquilo" significa grupos de hidrocarburos saturados cíclicos y acíclicos que pueden estar ramificados o no ramificados. Entre los ejemplos de monómeros acrílicos no funcionales blandos se incluyen acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de etilhexilo, metacrilato de isodecilo, metacrilato de laurilo y tridecilmecacrilato. El acrilato de butilo es un monómero no funcional suave preferido.

Los monómeros no ésteres adecuados que algunas veces se clasifican con (met)acrilatos son los nitrilos. Un monómero de nitrilo preferido es el acrilonitrilo.

Mientras que algunas realizaciones del copolímero de (met)acrilato de la presente divulgación pueden contener hasta el 5 por ciento en peso de otros comonómeros que son monómeros no de (met)acrilato, donde el porcentaje en peso se basa en el peso total de los monómeros en la mezcla de polimerización, otras realizaciones pueden contener como otros comonómeros hasta el 10 por ciento en peso o incluso hasta el 20 por ciento en peso de monómeros que sean monómeros no de (met)acrilato. Entre otros monómeros que son útiles en estos copolímeros se incluyen monómeros de vinilo aromático, monómeros de dienos alifáticos conjugados, monómeros de ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado, monómero de acetato de vinilo, monómero de haluro de vinilideno y

monómero de haluro de vinilo. En algunos otros copolímeros adecuados para su uso en la presente descripción, los monómeros de la mezcla de polimerización incluyen del 1 al 40 por ciento en peso de uno o más monómeros de (met)acrilato.

5 Según se usa en este documento, los "monómeros aromáticos de vinilo" se definen como compuestos orgánicos que contiene al menos un anillo aromático y al menos un resto que contienen un grupo alifático que tiene insaturación de vinilo; a pesar de que este término, sin embargo, no pretende cubrir un triazol. Entre los monómeros aromáticos de vinilo ilustrativos se incluyen estireno, p-metil estireno, metil estireno, o,p-dietil estireno, p-cloroestireno, isopropil estireno, t-butil estireno, metil-p-isopropil estireno, o,p-dicloroestireno y mezclas de los mismos. Los monómeros aromáticos de vinilo preferidos son estireno y viniltolueno, y debido a su disponibilidad comercial y bajo coste, el estireno es el monómero aromático de vinilo más preferido.

10 La expresión "monómero de dieno conjugado", según se usa en este documento, significa incluir compuestos como 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2-etil-1,3-butadieno y 4-metil-1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-butadieno, piperilino (1,3-pentadieno) y otro hidrocarburo análogo de 1,3-butadieno. El monómero de alcadieno preferido es 1,3-butadieno. Inclusive otros monómeros como los dienos alifáticos conjugados son compuestos halogenados, como por ejemplo, 2-cloro-1,3-butadieno.

Los monómeros del grupo vinilo, como por ejemplo, "haluros de vinilideno" y "haluros de vinilo", son adecuados para su inclusión en el copolímero de la presente divulgación e incluyen, por ejemplo, cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo, que son altamente preferidos. También pueden emplearse bromuros de vinilideno y bromuro de vinilo. Otro monómero de vinilo dentro del grupo de vinilos es el acetato de vinilo.

20 Los monómeros de ácido carboxílico alifático alfa, beta-etilénicamente insaturado son ácidos monocarboxílico, dicarboxílico y tricarboxílico monoetilénicamente insaturados que tienen la insaturación alfa-beta etilénica en al menos uno de los grupos carboxílicos y monómeros similares que tienen un número mayor de grupos carboxílicos. Se entiende que los grupos carboxílicos pueden estar presentes en forma de ácido o de sal (-COOM donde M representa un catión como amonio, hidrógeno o un metal como, por ejemplo, sodio o potasio) y son fácilmente interconvertibles mediante procedimientos simples bien conocidos.

Ejemplos específicos de los ácidos carboxílicos alifáticos alfa, beta etilénicamente insaturados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido aconítico y diversos ácidos acrílicos alfa-sustituidos, como ácido alfa-etacrílico, ácido alfa-propil acrílico y ácido alfa-butil acrílico. Los monómeros altamente preferidos son ácido acrílico y ácido metacrílico.

30 Con respecto a la cantidad de monómero de ácido que es deseable o preferible en el copolímero como se describe a continuación, parece que existe una compensación en términos de la fuerza del ácido del monómero como indica el pKa en una solución acuosa y de la cantidad del monómero ácido deseable incluido en el copolímero. Mientras que puede tolerarse un contenido mayor de ácido y pueden ser deseable monómeros de ácido relativamente débil, para aquellos monómeros de ácido que son monómeros de ácido relativamente más fuerte, el contenido ácido del copolímero es deseablemente menor.

35 Mientras que una amplia variedad de composiciones monoméricas son útiles como componente copolimérico de la composición acuosa de revestimiento de endurecimiento rápido empleada en el procedimiento de la presente divulgación, el contenido de monómeros de ácido carboxílico alifático alfa, beta-etilénicamente insaturado en el copolímero es de hasta el 4 por ciento en peso, más deseablemente hasta el 3 por ciento en peso, preferiblemente hasta el 2 por ciento en peso y, más preferiblemente, hasta el 1 por ciento en peso.

Cuando está presente, el contenido de monómeros de ácido carboxílico alifático alfa, beta-etilénicamente insaturado en el copolímero es deseablemente al menos el 0,2 por ciento en peso, más deseablemente al menos el 0,3 por ciento en peso, preferiblemente al menos el 0,4 por ciento en peso y, más preferiblemente, al menos el 0,5 por ciento en peso.

45 El contenido de monómeros de ácido carboxílico alifático alfa, beta-etilénicamente insaturado en el copolímero está dentro del intervalo del 0 al 4 por ciento en peso, más preferiblemente del 0,2 al 3 por ciento en peso, aún más preferiblemente, del 0,3 al 2 por ciento en peso y, todavía más preferiblemente, del 0,4 al 1 por ciento en peso, donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de monómeros en la mezcla de polimerización. En algunas realizaciones, el copolímero no contiene monómeros de ácido carboxílico alifático alfa, beta-etilénicamente insaturado o su contenido es muy bajo, generalmente en el intervalo del 0 al 0,5 por ciento en peso.

En algunas realizaciones, el componente copolimérico de la composición acuosa de revestimiento de endurecimiento rápido no está carboxilado. En estas realizaciones, el copolímero puede estar compuesto esencialmente de monómeros de (met)acrilato.

55 Dentro del alcance de las realizaciones de la presente divulgación están otras realizaciones en las que el copolímero utilizado podría no estar clasificado como copolímero de (met)acrilato. Otros tipos de copolímeros que pueden utilizarse son, por ejemplo, combinaciones de monómeros aromáticos de vinilo con monómeros de (met)acrilato, como por ejemplo los acrilatos de estireno, y de monómeros aromáticos de vinilo con monómeros de dieno

conjugados, como por ejemplo copolímeros de butadieno y estireno. Estos copolímeros pueden estar carboxilados o no carboxilados.

En diversas realizaciones, la composición empleada puede comprender una dispersión acuosa estabilizada aniónicamente de un copolímero que comprende en forma polimerizada una mezcla polimérica, donde los monómeros de la mezcla de polimerización incluyen del 1 al 100 por ciento en peso de uno o más monómeros de (met)acrilato, de aproximadamente el 0,1 al 4 por ciento en peso de uno o más monómeros de ácido (met)acrílico, del 1 al 100 en peso de uno o más monómeros etilénicamente insaturados que no son monómeros de (met)acrilato o monómeros de ácido carboxílico alifático alfa, beta-etilénicamente insaturado, del 0,1 al 4 por ciento en peso de uno o más monómeros de ácido carboxílico alifático alfa, beta-etilénicamente insaturado que son monómeros de ácido no (met)acrílico, o mezcla de los mismos.

Un polímero con una Tg preferida para su uso en la presente divulgación puede obtenerse a partir de la polimerización de los monómeros de una mezcla de polimerización donde la mezcla polimerizada, basado en 100 partes en peso seco de los monómeros polimerizados, incluye de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 60 por ciento de un monómero blando, como por ejemplo, acrilato de butilo, acrilato de etilhexilo, butadieno o una mezcla de ambos, y del 40 al 70 por ciento de un monómero duro, como por ejemplo, metacrilato de metilo, estireno o una mezcla de los mismos. Deseablemente, un monómero blando cuyo homopolímero tiene una Tg de menos de -20°C se copolimeriza con un monómero duro cuyo homopolímero tiene una Tg mayor de 80°C.

El copolímero puede obtenerse, por ejemplo, cargando los ingredientes monoméricos, agua, un tensioactivo (cuando se emplea) dentro de un recipiente de reacción, purgando el recipiente de reacción con un gas inerte, como, por ejemplo, nitrógeno, para eliminar esencialmente todo el oxígeno del recipiente del reactor, y calentado el recipiente del reactor a la temperatura de reacción, normalmente de 80°C a 100°C. Cuando el recipiente del reactor alcanza la temperatura de reacción deseada, se añade un iniciador al recipiente de reacción y la reacción se continúa durante 2 a 4 horas. Después de completar la reacción, el recipiente del reactor se enfría. Esta síntesis puede rendir una composición copolimérica acuosa que comprende el copolímero en agua. En algunos casos, la composición tiene la apariencia de un líquido lechoso, mientras que en otros casos tiene el aspecto de una solución transparente.

El procedimiento de producción del copolímero puede incluir el uso de una semilla, que puede ser un (met)acrilato, poliestireno u otras semillas útiles para controlar el tamaño de partícula final del copolímero producido o, por otro lado, útil en la producción del mismo. Como es bien sabido en la técnica, la regulación de una semilla inicial puede usarse para controlar el intervalo final de tamaños de partícula del copolímero producido. Los tamaños de las partículas de copolímero útiles están en el intervalo de 7×10^{-8} a 1×10^{-6} m (700 a 10.000 angstroms).

Los compuestos superficiales activos aniónicos, no aniónicos y anfotéricos, es decir, tensioactivos, pueden emplearse en el procedimiento de síntesis del copolímero. Sin embargo, en algunos casos, no es necesario tensioactivo. Ejemplos de tensioactivos aniónicos, no aniónicos y anfotéricos son SIPONATE™ A246L, marca comercial del tensioactivo de Rhone-Poulenc, tensioactivos polioxi-etileno de alquilfenol y N-N-bis-carboxietil lauramina, respectivamente. Otros tensioactivos útiles son DOWFAX™ 2EP, la sal sódica del éter fenílico sulfonado y dodecilado, comercializado por The Dow Chemical Company, Midland, Mich. 48649, EE.UU.

Una clase preferida de compuestos tensioactivos son aquellos en los que el catión deriva de una base volátil, en lugar de una base fija como, por ejemplo, la sal de amonio del éter fenílico sulfonado y dodecilado. En algunas realizaciones, la composición acuosa de revestimiento de endurecimiento rápido puede contener del 0 a no más del 1 por ciento en peso de uno o más compuestos tensioactivos y, preferiblemente, del 0,1 al 0,5 por ciento en peso de uno o más compuestos tensioactivos.

Algunos iniciadores incluyen fuentes de radicales libres generados térmicamente como peroxidisulfatos, conocidos en la industria como persulfatos, perfosfatos y peróxido de hidrógeno. Generalmente, el iniciador puede emplearse a una concentración de 0,1 a 2 partes por cada cien partes de monómero en peso (pcm) y, preferiblemente, en una concentración de 0,25 a 1,0 pcm. Una clase preferida de iniciadores son aquellos en los que el catión, si está presente, deriva de una base volátil, como por ejemplo, peroxidisulfato de amonio.

Como con los tensioactivos e iniciadores, en algunos sistemas de polimerización por emulsión, puede ser deseable incluir otros componentes diversos de formulación del polímero por emulsión. En algunas realizaciones, las clases de estos componentes serán aquellos en los que no aumenta la carga de sal no volátil de la composición final. La expresión "carga de sal no volátil" se refiere a aquellos componentes iónicos en los que el catión no es un catión que contiene una base volátil, como por ejemplo, ión sódico o ión potásico. Se prefieren cationes que contienen una base volátil como constituyente de componentes iónicos para su uso en las composiciones acuosas de revestimiento de endurecimiento rápido empleadas en el procedimiento de la presente descripción. En realizaciones de la presente divulgación, la carga de sal no volátil de la composición acuosa de revestimiento de endurecimiento rápido puede no ser más del 2 por ciento en peso, no más del 1,5 por ciento en peso y puede ser del 0 a no más del 1 por ciento en peso.

Otros componentes que pueden ser útiles en algunas composiciones son dispersantes, espesantes, desespumantes, biocidas, retardantes del fuego, antioxidantes y estabilizadores UV. En algunas realizaciones, estos

componentes están esencialmente libres de triazoles.

En algunas realizaciones, la dispersión acuosa del copolímero también puede estar fabricada, por ejemplo, mediante un procedimiento de polimerización por adición retardada. En algunos casos, el procedimiento de polimerización por adición retardada puede incluir la formación de una mezcla de monómeros que contiene del 20 al 80 por ciento en peso de monómero blando, del 20 al 80 por ciento en peso de monómero duro y del 0 al 5 por ciento en peso de monómero de ácido carboxílico olefínico.

Se añade agua a un reactor y se calienta, por ejemplo, de 70°C a 90°C, mientras que se purga el reactor con un gas inerte, como nitrógeno, para eliminar sustancialmente todo el oxígeno del reactor. A continuación, se añade al reactor un catalizador. En algunas realizaciones, puede añadirse al reactor un lugar para la polimerización, es decir, un tensioactivo y/o una semilla que contiene un tensioactivo antes, simultáneamente o después de la adición del catalizador para formar una carga del reactor. Tras la adición del catalizador y del lugar para la polimerización, se empieza a continuación la adición retardada de la mezcla de monómeros. La reacción subsiguiente forma una dispersión acuosa de la presente divulgación. La adición de la mezcla de monómeros típicamente dura un máximo de 4 horas. Durante la adición retardada de la mezcla de monómeros, también se añade típicamente un catalizador adicional al reactor.

En un procedimiento de síntesis alternativo, puede añadirse una porción, por ejemplo hasta la mitad de la mezcla de monómeros, al reactor, al inicio de la reacción junto con la adición del catalizador inicial y/o la semilla y/o el tensioactivo.

Tras finalizar la adición de la mezcla de monómeros, puede añadirse además un catalizador mientras se mantiene la emulsión a la temperatura de reacción elevada para asegurarse de que sustancialmente todos los monómeros polimericen. Puede usarse el mismo catalizador siempre que se emplee uno. Entre los ejemplos de catalizadores se incluyen hidroperóxido de t-butilo, persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno y mezclas de los mismos.

Para estabilizar la emulsión, típicamente hacia el final de la adición de la mezcla de monómeros, el pH de la emulsión puede ajustarse a un valor mayor de aproximadamente 7. Ajustando el pH a un valor dentro del intervalo de pH 7 a pH 11, se neutralizan sustancialmente todos los grupos de ácido carboxílico olefínico del polímero.

El pH de la emulsión puede ajustarse desde 30 minutos antes a 30 minutos después de terminar la adición de la mezcla de monómeros. En algunas realizaciones, el ajuste del pH tiene lugar antes de 15 minutos tras la finalización de la adición de la mezcla de monómeros. Alternativamente, puede dejarse que la dispersión acuosa se enfríe a temperatura ambiente o de la estancia después de que se haya añadido toda la mezcla de monómeros y el catalizador. A continuación, se ajusta el pH de la dispersión acuosa enfriada. Puede emplearse una base volátil en cada caso en el que se ajusta el pH de la dispersión acuosa.

La expresión "base volátil" según se usa en este documento significa incluir un compuesto orgánico o inorgánico que sea una base débil o fuerte. También, la base volátil tiene una presión de vapor sustancialmente alta y tendencia a evaporarse, o volatilizarse de otro modo, de la composición empleada en el procedimiento de la presente divulgación, de modo que la formulación que contiene un pigmento preparada a partir de la composición tiene un tiempo de no arrastre de la pintura según la norma ASTM D711 de 20 minutos o menos. Alternativamente, en el caso de una composición acuosa de revestimiento de endurecimiento rápido sin pigmento, la base volátil tiene una presión de vapor suficientemente alta y tendencia a evaporarse o volatilizarse de otro modo de la composición empleada en el procedimiento de la presente divulgación, de modo que una lámina fina de la composición presenta una medida de velocidad de endurecimiento de al menos 5 en 20 minutos, determinado según la prueba de valoración de medida de la velocidad de endurecimiento descrita en este documento.

En algunas realizaciones, el componente base volátil de la composición puede permitir el ajuste de pH. Por ejemplo, puede usarse para ajustar el pH la adición de una cantidad de base volátil que sea al menos el 0,2 por ciento en peso basado en 100 partes sólidas en peso del copolímero de la composición acuosa de revestimiento de endurecimiento rápido terminada. En varias realizaciones, la cantidad de base volátil añadida puede ser al menos del 0,3 por ciento en peso, en algunos casos, la cantidad puede ser al menos del 0,5 por ciento en peso.

Los ejemplos de bases volátiles se seleccionan entre el grupo compuesto por bases que contienen aminas, bases que contienen hidróxido y mezclas de las mismas. Dimetilamina, dietilamina, aminopropanol, hidróxido de amonio y 2-amino-2-metil-1-propanol son las bases típicas, siendo más deseables las bases más volátiles y prefiriéndose el hidróxido de amonio.

En las realizaciones presentes, se usa un contenido mínimo de base volátil, como tal, se usa en la composición una cantidad limitada de una base fijada del 0,1 al 1,0 por ciento en peso basado en el peso de 100 partes de sólidos de copolímero seco del componente (a) de la composición y, preferiblemente, del 0,1 al 0,7 por ciento en peso, basado en el peso de 100 partes de sólidos de copolímero seco. Esto puede conseguirse mediante la adición de una base fija en el procedimiento de polimerización o en el procedimiento de neutralización, o como resultado del uso de algunos componentes de polimerización en forma de sal en los que el catión no es volátil, como por ejemplo, la sal sódica de un tensioactivo aniónico, seguido tras la polimerización por el ajuste de pH con una base volátil. Las bases fijadas deseadas para su uso en la presente descripción incluyen hidróxidos sódico y potásico, prefiriéndose el

hidróxido sódico.

En las realizaciones en las que se usa en la composición una base fija, la cantidad de la base volátil puede reducirse considerablemente de la que sería en otras circunstancias, por ejemplo, al 2 por ciento en peso o menos, preferiblemente al 1,5 por ciento en peso o menos y, más preferiblemente, a 1 por ciento en peso o menos.

- 5 En algunos casos, puede no desearse el olor relativamente fuerte del amoníaco asociado a la composición que contiene una cantidad relativamente alta de amoníaco. En estas circunstancias, puede ser posible reducir el contenido de amoníaco usando un componente base volátil que sea una mezcla de bases volátiles como, por ejemplo, una mezcla de hidróxido de amonio (amoníaco) y una base orgánica menos volátil, como por ejemplo, aminometilpropanol.
- 10 En algunas realizaciones, la base orgánica de la base volátil mezclada puede ser al menos el 0,25 por ciento en peso, deseablemente hasta el 0,5 por ciento en peso, aunque más probablemente no más del 1 por ciento en peso. Como ocurre con la adición de pequeñas cantidades de composiciones que contienen una base fija, aquellas con una base volátil mezclada pueden usar una cantidad menor de hidróxido de amonio que si esta fuera la única base, típicamente, el 2 por ciento en peso, basado en 100 partes en peso de sólidos del copolímero seco de la
- 15 composición, o menos, preferiblemente el 1,5 por ciento en peso o menos y, más preferiblemente, el 1 por ciento en peso o menos.

La adición del componente base volátil como se describe anteriormente da lugar a un aumento del pH de la composición suficiente como para que el pH de la composición acuosa de revestimiento de endurecimiento rápido final tenga un pH que sea al menos pH 8, deseablemente al menos pH 9, preferiblemente al menos pH 9,5 y, más

20 preferiblemente, al menos pH 9,8. No es necesario, y generalmente no es deseable, para el pH de la composición que éste sea mayor de pH 12 y, ventajosamente, el pH de la composición es pH 11 o menos, preferiblemente, el pH de la composición es pH 10,8 o menos, más preferiblemente, pH 10,5 o menos. Por tanto, el intervalo de pH deseable para las composiciones acuosas de revestimiento terminadas, incluyendo las composiciones acuosas de revestimiento de endurecimiento rápido es de pH 8 a pH 12, más deseablemente de pH 9,5 a pH 10,8 o pH 11, y

25 preferiblemente de pH 9,8 a pH 10,5.

El procedimiento de polimerización produce una realización preferida de la dispersión acuosa de la presente descripción. El ajuste de pH al final del procedimiento proporciona el segundo de los elementos de la composición acuosa de revestimiento de endurecimiento rápido, que entonces está lista para la adición de un tercer componente que, preferiblemente, es una poliimina y/o una poliamina. El contenido de sólidos de la dispersión acuosa

30 generalmente es de al menos el 40 por ciento en peso, basado en la dispersión acuosa total, preferiblemente en el intervalo del 45 al 70 por ciento en peso y, más preferiblemente, en el intervalo de 45 a 60 por ciento en peso. Estos valores no se ven afectados en gran medida por la adición de la poliimina y/o la poliamina, ya que estas pueden añadirse como una solución acuosa, donde el 50 por ciento en peso de la misma es la poliimina y/o la poliamina.

Pueden producirse látex adecuados usando técnicas de polimerización por emulsión convencionales. Así, por ejemplo, los monómeros que se emplearán en el látex implicado en concreto, se dispersan típicamente con una

35 agitación suficiente como para emulsionar la mezcla en un medio acuoso, el cual puede contener agentes emulsionantes conocidos como tensioactivos, así como otros ingredientes convencionales empleados en la técnica como agentes polimerizantes, incluyendo agentes de transferencia de cadena convencionales. A continuación, estos monómeros pueden someterse a polimerización con la ayuda de una fuente convencional de generación de

40 radicales libres, incluyendo catalizadores de polimerización de radicales libres convencionales, radiación activante u otros medios.

Entre los catalizadores de polimerización de radicales libres adecuados para su uso en las polimerizaciones anteriores se incluyen aquellos ya conocidos porque promueven la polimerización por emulsión. Entre estos

45 catalizadores se encuentran agentes oxidantes, como peróxidos orgánicos, tales como hidroperóxido de t-butilo e hidroperóxido de cumeno, agentes oxidantes inorgánicos como peróxido de hidrógeno, persulfato potásico, persulfato sódico, persulfato amónico y catalizadores que, al igual que los catalizadores redox, se activan en la fase acuosa, por ejemplo, mediante un agente reductor soluble en agua.

Estos catalizadores se emplean en cantidad suficiente para provocar la polimerización, es decir, en una cantidad catalítica. Como norma general, es suficiente una cantidad que oscile del 0,01 al 5 por ciento en peso basado en el

50 monómero total que se va a polimerizar. Alternativamente, pueden emplearse otros sistemas de producción de radicales libres, como la exposición a radiaciones activantes, en lugar de calor y/o compuestos catalizadores, para activar la polimerización.

Entre los agentes emulsionantes adecuados que pueden emplearse se incluyen emulsionantes aniónicos y no aniónicos habitualmente utilizados en la polimerización por emulsión. Normalmente, se incluye al menos un

55 emulsionante aniónico mientras que también pueden presentarse uno o más emulsionantes no iónicos. Los tipos representativos de emulsionantes aniónicos son los sulfonatos de arilo o alquilo, álcalis, sulfatos de metal alquilo, los ésteres de sulfato de alquilo y los jabones de ácidos grasos. Ejemplos específicos de estos emulsionantes bien conocidos son sulfonato de dodecibenceno sódico, sulfonato de butilnaftaleno sódico, dodecil sulfato sódico, éter

disódico de disulfonato de dodecil difenilo, sulfosuccinato de N-octadecilo disódico, sulfosuccinato de dioctilo disódico y, preferiblemente, las sales de amonio correspondientes. Estos agentes emulsionantes pueden emplearse en cantidades diversas siempre que se consiga una emulsión adecuada para proporcionar partículas de polímero dispersas que tengan el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula deseados. Sin embargo, como norma general, se emplea ventajosamente una cantidad que oscila del 0,01 al 5 por ciento en peso, basado en el monómero total que se va a polimerizar.

Los agentes de transferencia de cadena convencionales también pueden emplearse en la producción de látex y, de hecho, en los estadios de polimerización en los que se emplea un dieno conjugado alifático, es preferible hacer esto. Son ejemplos de estos mercaptanos de cadena larga, por ejemplo, el mercaptano de laurilo, el mercaptano de dodecilo y otros agentes de transferencia de cadena conocidos.

Otros componentes conocidos en la técnica por ser útiles para diversos fines específicos en la polimerización por emulsión también pueden emplearse en los látex mencionados anteriormente. Por ejemplo, cuando los constituyentes polimerizables para un látex determinado incluyen un monómero de ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado, se prefiere la polimerización en condiciones ácidas. Según se usa en este documento, la polimerización en condiciones ácidas incluye condiciones donde los medios acuosos tienen un valor de pH de pH 2 a pH 7, especialmente de pH 2 a pH 5. En estos casos, el medio acuoso puede incluir ácidos y/o sales para proporcionar el valor de pH deseado y, posiblemente, un sistema tamponado.

Los látex pueden prepararse mediante técnicas de polimerización por emulsión convencionales. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se introduce agua y una semilla de látex o un tensioactivo formador de micelas en un reactor equipado con bombas para administrar el monómero y materiales acuosos. El reactor puede purgarse con nitrógeno y calentarse. Durante un periodo de varias horas, se añaden chorros de monómero así como un chorro de agua, tensioactivo acuoso e iniciador de la polimerización. Tras la adición de los chorros de monómero y los chorros acuosos, la mezcla de reacción puede mantenerse a la temperatura de la reacción durante un tiempo de reacción adicional para asegurar una reacción exhaustiva antes del enfriamiento. A continuación, el látex puede destilarse por vapor para reducir la concentración de monómero que no ha reaccionado.

Pueden utilizarse otros muchos copolímeros y látex que contienen copolímeros en la composición empleada en el procedimiento de la presente descripción, por ejemplo, como se describe en las patentes de EE.UU. 6.075.079, 5.201.948, 5.213.901, 5.198.492, 5.185.396, 5.182.327, 5.173.534, 5.212.251, 5.059.456, 4.293.476, 4.666.777, 4.658.003, 4.742.108, 4.644.032, 4.623.678, 4.087.572, 4.012.355, 5.236.991, 5.157.084, 5.045.576, 4.973.670, 4.972.018, 4.968.740, 4.962.154, 4.863.979, 4.857.631, 4.806.207, 4.508.869, 4.733.005 y 4.707.221.

Mientras que las composiciones empleadas en el procedimiento de la presente divulgación comprenden un copolímero, y para algunas composiciones se usa un único copolímero, está dentro del alcance de la presente divulgación emplear mezclas de copolímeros junto con los demás elementos de la composición. Una realización preferida comprende un único polímero junto con los demás elementos de la composición.

Cuando se emplea una mezcla de copolímeros en lugar de un único copolímero, es deseable que uno o más de los copolímeros de la mezcla sean capaces de formar una película a temperatura ambiente mientras que uno o más de los demás copolímeros de la mezcla puedan ser más duros, es decir, la Tg de los copolímeros que no forma película puede ser mayor de 40°C. Para este componente de la mezcla, es posible que la Tg sea de hasta 50°C, de hasta 60°C, de hasta 70°C, de hasta 80°C, de hasta 90°C, hasta de 100°C o, incluso, de hasta 130°C.

Las poliiminas son polímeros producidos por la polimerización de monómeros de imina que no contienen insaturación etilénica carbono-carbono, sino que más bien contienen insaturación carbono-nitrógeno o aparecen como compuestos con anillos heterocíclicos. Como resultado, las poliiminas tienen átomos de nitrógeno en la estructura molecular del polímero. Dependiendo del pH del sistema, estos átomos de nitrógeno de la estructura molecular del polímero pueden estar protonados, justo como el átomo de nitrógeno de un grupo amino podría estar unido a un polímero. Sin embargo, debido a la colocación del átomo de nitrógeno en la estructura molecular del polímero, hay diferencias significativas con respecto a la química de la amina colgante.

La poliimina se utiliza en una cantidad suficiente para producir una composición acuosa de revestimiento de endurecimiento rápido. La cantidad de poliimina empleada es de 0,2 a 5 partes en peso, basado en 100 partes en peso de los sólidos del componente. En diversas realizaciones, la cantidad de poliimina empleada puede ser de 0,3 a 3 partes y, más preferiblemente, es de 0,5 a 2 partes.

Las poliiminas adecuadas para su uso en la composición acuosa de revestimiento de endurecimiento rápido empleadas en el procedimiento de la presente descripción son, por ejemplo, polietileniminas y polipropileniminas, deseablemente con un peso molecular de al menos 250, preferiblemente con un peso molecular de al menos 400 y, más preferiblemente, con un peso molecular de al menos 700. Cuando se usan poliiminas de menor peso molecular como constituyentes de la composición acuosa de revestimiento de endurecimiento rápido, se reduce la velocidad de endurecimiento.

El peso molecular de la poliimina no debería ser mayor de 20.000, deseablemente, no mayor de aproximadamente 10.000, más deseablemente no mayor de 5.000, preferiblemente no mayor de 3.000 y, más preferiblemente, no

mayor de 2.000. Cuando se usan poliaminas de mayor peso molecular como constituyentes de la composición acuosa de revestimiento de endurecimiento rápido, aumenta la viscosidad de la composición y las composiciones son más difíciles de usar.

5 Los intervalos preferidos para el peso molecular del componente poliimina de la composición son de 250 a 20.000, deseablemente de 400 a 10.000, más deseablemente de 400 a 3.000 y, más preferiblemente, de 700 a 2.000.

Entre las poliaminas preferidas para su uso en la composición se incluyen polietilenimina (PEI) que tiene un peso molecular medio de 2.000. El material está disponible de BASF como LUPASOL™ G-35, N° de cat. 9002-98-6. Otras PEI disponibles en el mercado son LUPASOL™ FG con un peso molecular medio de 800 y LUPASOL™ G-20 con un peso molecular de 1.300. Los pesos moleculares de las PEI se han determinado mediante técnicas de dispersión de luz.

10 Las poliaminas son polímeros producidos mediante la polimerización de monómeros de amina por hidrólisis de polímeros con funcionalidad amina. En algunas realizaciones, se emplea una poliamina en una cantidad suficiente eficaz para obtener una composición acuosa de revestimiento de endurecimiento rápido utilizada en los procedimientos de la presente divulgación. En otras palabras, la composición acuosa de recubrimiento de endurecimiento rápido utilizada en procedimientos de la presente divulgación puede incluir un látex que contiene aminas.

Como se usa en este documento, la expresión látex "que contiene aminas" se refiere a un látex que tiene grupos funcionales amino colgantes. Los látex que contienen aminas pueden prepararse de acuerdo con cualquiera de los diversos procedimientos, como polimerización por adición de monómeros etilénicamente insaturados que contienen funcionalidad amino; polimerización de monómeros que generan fácilmente aminas mediante hidrólisis, reacciones de aziridinas con polímeros que contienen grupos carboxilo; reacciones de polímeros que contienen un grupo carbonilo enólico (p. ej., metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM) y diaminas); reacciones de aminas con polímeros que contienen epoxi y reacciones de aminas con polímeros de cloruro de vinilbencilo. Estas reacciones de polimerización son conocidas en la técnica y pueden encontrarse ejemplos de la preparación de estos y otros látex que contienen aminas adecuados en las siguientes publicaciones: patente de EE.UU. N° 3.847.857 (Chou y col.), patente de EE.UU. N° 4.119.600 (Bakule y col.), patente de EE.UU. N° 5.364.891 (Pears y col.), patente de EE.UU. N° 5.494.961 (Lavoie y col.) y patente de EE.UU. N° 4.367.298.

La composición acuosa de revestimiento de endurecimiento rápido empleada en el procedimiento de la presente divulgación puede prepararse mezclando la poliimina y/o poliamina con la dispersión acuosa aniónicamente estabilizada a la que se ha añadido la base volátil, como se describe en este documento. Esto puede conseguirse de varias formas, sin embargo, es ventajosa la adición de la poliimina y/o la poliamina como solución acuosa, p. ej., aproximadamente el 50 por ciento en peso de poliimina. El triazol puede añadirse varias veces durante la preparación de la composición. En una realización, se añade el triazol a los demás componentes de la composición durante la preparación de una pintura, p. ej., una pintura de tráfico, que contendrá la composición.

35 Si se desea, pueden incorporarse uno o más aditivos a las composiciones de revestimiento para modificar las propiedades de la misma. Entre los ejemplos de estos aditivos se incluyen espesantes, dispersantes, pigmentos, tintes y/o colorantes, biocidas, agentes antiespumantes, blanqueantes ópticos, agentes de resistencia en estado fresco, lubricantes, agentes de retención de agua, agentes de reticulación, tensioactivos y agentes tamponadores. En algunas realizaciones, la composición está en forma de pintura y puede formularse según procedimientos bien conocidos por los expertos en la técnica. Debido a las propiedades de resistencia a la contaminación superficial sorprendentemente buenas aportadas por el triazol, la composición puede emplearse de manera ventajosa en formulaciones de pintura de tráfico de endurecimiento rápido.

De forma ventajosa para la presente divulgación, se observa una reducción en el revestimiento de al menos el 10%, preferiblemente al menos el 25%, más preferiblemente al menos el 50% e, incluso más preferiblemente, al menos el 75%. Como se usa en este documento, el término "reducción del revestimiento" se refiere al grado de reducción de la contaminación superficial según se calcula en este documento.

Según se mencionó previamente, el procedimiento de la presente divulgación puede emplearse en aplicaciones donde la contaminación superficial sobre superficies que contienen metales ha sido un problema. Entre los ejemplos de algunos de los metales utilizados más frecuentemente para el equipamiento industrial se incluyen, por ejemplo, tanques y tuberías, que son de acero inoxidable, acero al carbono, cobre y aluminio. Estos y otros tipos de metales a menudo entran en contacto con látex o con formulaciones que contiene látex durante la producción, procesamiento, conservación o aplicación de estas formulaciones. Los aceros se designan por grado, tipo y clase. El grado se usa para indicar la composición química, el tipo se usa para indicar la práctica de desoxidación y la clase se usa para describir algún otro atributo como el nivel de fuerza o la homogeneidad de la superficie. Las normas ASTM o ASME son las especificaciones utilizadas más ampliamente para productos de acero en Estados Unidos; sin embargo, los términos grado, tipo y clase se usan hasta cierto punto indistintamente. El acero inoxidable es conocido por su excepcional resistencia a la corrosión y es principalmente una aleación de hierro, cromo y níquel con muy bajo contenido de carbono. 18-8 es una designación genérica que se usa para indicar aceros inoxidables como los 302, 303, 304, 305 y 384 que tienen composiciones que contienen aproximadamente el 18% de cromo y el 8% de níquel.

5 El acero inoxidable 316 es, a menudo, el metal de elección para contacto acuoso y está compuesto por el 67,9% de Fe, 17% de Cr, 12% de Ni, 3,0% de Mo y sólo el 0,10% de C en peso. Los aceros al carbono tiene una resistencia a la corrosión menor que el acero inoxidable con contenidos de carbono en el intervalo de 0,3-1,1%. También contienen menos del 1,65% de Mn, 0,60% de Si y 0,60% de Cu, mientras que las aleaciones de acero tienen niveles mayores de estos tres elementos. En contraste con estos están el hierro forjado que contiene el 98,5% de Fe con el 1,5% de C y el hierro colado con el 97% de Fe y el 3% de carbono.

10 Prácticamente todos los aceros al carbono que están expuestos al ambiente externo están cincados o galvanizados por inmersión en caliente (también un revestimiento de cinc). Los grados normales de acero al carbono que están cincados son el acero de grado 2 (acero bajo carbono), acero de grado 5 (acero medio carbono) y acero de grado 8 (aleación de acero medio carbono). Puesto que el acero galvanizado tiene un revestimiento mucho más grueso que el acero cincado, el acero galvanizado es también más resistente a la corrosión.

15 Otros metales utilizados ocasionalmente en aplicaciones industriales para exterior y algunas para interior son latón, bronce, bronce silicioso y aluminio. El latón y el bronce son aleaciones de cobre, aunque también contiene algo de cinc. Una composición de latón amarillo típica contiene el 67% de Cu y el 33% de Zn, mientras que el latón naval es 60% de Cu, 39% de Zn y 1% de Sn. El bronce se utiliza a menudo en aplicaciones para la marina y tiene una mayor densidad y más resistencia a la corrosión que el latón. Una composición acuosa típica de una sal de bronce contiene el 45% de Cu, 33% de Ni, 16% de Sn y 5,5% de Zn.

Realizaciones específicas

20 Los ejemplos siguientes se proporcionan como realizaciones ilustrativas de la presente divulgación. Todas las partes y porcentajes se proporcionan en peso a no se que se especifique otra cosa.

Métodos de ensayo

pH

El pH se determina en los látex y en las pinturas a temperatura ambiente usando un medidor de pH de la serie pH100 de Cole Parmer con compensación de autotemperatura.

25 Viscosidad de Brookfield

Esta viscosidad se midió en látex y pinturas usando un viscosímetro digital Brookfield DV-II+ (disponible de Brookfield Engineering Laboratories, Inc. Stoughton, Massachusetts, EE.UU.). Las determinaciones de viscosidad se hacen en viales de centelleo de 20 ml o en envases recubiertos de 236 mililitros (1/2 pinta). Las determinaciones se hacen a temperatura ambiente a una velocidad del aparato de 30 rotaciones por minuto (rpm) usando el eje apropiado que proporcione lecturas de torsión entre 0-100%.

Consistencia de la pintura

35 Esta viscosidad se mide según la norma ASTM D 562 usando un viscosímetro digital Brookfield modelo KU-1 disponible de Brookfield Engineering. Este instrumento utiliza el mismo eje de paletas y la misma velocidad de rotación que el viscosímetro Stormer y la lectura de salida de viscosidad también se da en unidades de Krebs (UK). Todas las determinaciones se hacen a 25°C en un envase de 236 ml (1/2 pinta).

Tiempo de no levantamiento

40 Esta determinación del tiempo de secado se realiza usando la norma ASTM D711. Los estirados descendentes del látex o de la pintura se hacen sobre vidrio usando un aplicador de película con un espacio de $2,54 \times 10^{-4}$ m (10 mil). En esta prueba, se pone en marcha un cronómetro y se hace girar una rueda sin huella sobre el revestimiento repetidamente a intervalos de 1 minuto (min) hasta que el revestimiento no se pega a la rueda. El número de minutos transcurridos se registra como tiempo de secado de no levantamiento.

Seco al tacto

45 Esta medida de tiempo de secado se realiza mediante la disposición del látex o la pintura usando un aplicador de película con un espacio de $7,62 \times 10^{-5}$ m (3 mil) sobre una lámina negra sellada de Leneta. Se pone en marcha inmediatamente un cronómetro y se determina el tiempo de secado tocando periódicamente con un dedo el revestimiento a intervalos de 15 segundos (s) hasta que no haya transferencia de líquido y la superficie no esté pegajosa. El tiempo transcurrido se registra como el tiempo hasta seco al tacto de $7,62 \times 10^{-5}$ m (3 mil).

Estabilidad con envejecimiento en caliente del látex

50 Esta prueba se realiza colocando 2 milímetros (ml) de látex dentro de un vial de 3 ml con tapa. El látex tapado se coloca a continuación en una estufa a 80°C. A intervalos de un día, el vial se saca de la estufa, se deja enfriar a temperatura ambiente y se examina moviéndolo hacia atrás y hacia delante para determinar si el contenido sigue estando líquido. El número de días hasta la solidificación se registra como estabilidad con envejecimiento en caliente

del látex. La prueba se detiene a los 14 días.

Estabilidad con el envejecimiento en caliente de la pintura - procedimiento A

5 Esta prueba se realiza colocando 18 ml de pintura de látex en un vial de centelleo con tapa de 20 ml. El vial con el látex se coloca en una estufa de convección a 50°C y se saca a intervalos de 24 h para su examen. En cada intervalo de tiempo, se deja enfriar la muestra a temperatura ambiente y, a continuación, se realiza la determinación de la viscosidad en un aparato Brookfield DV-II+ usando un eje del N° 4 a 30 rpm. La viscosidad se representa con respecto al tiempo para obtener una indicación relativa de la estabilidad con el envejecimiento en caliente. Si se produce gelificación de la muestra, también se registra el tiempo hasta su conversión en gel.

Estabilidad con el envejecimiento en caliente de la pintura - procedimiento B

10 Este procedimiento se realiza con la pintura en un envase de 236 ml (1/2 pinta), dejando aproximadamente 1,27 centímetros (cm) (0,5 pulgadas (0,5")) de espacio libre en la parte superior. La pintura sellada puede colocarse en una estufa a 50°C y sacarse cada día para su examen Si el látex está gelificado, se registra el tiempo transcurrido en días como la estabilidad con el envejecimiento en caliente. Los envases se prueban de esta forma durante un máximo de 14 días.

15 Determinación de la velocidad de endurecimiento

La expresión "composición acuosa de revestimiento de endurecimiento rápido" según se usa en este documento se define como una composición en la que una película colada de la composición tiene una medida de velocidad de endurecimiento media de al menos 5 en 20 minutos tras el vaciado, medida a una temperatura de 25°C y con una humedad relativa del 50 por ciento.

20 Una película de la composición que se quiere probar se vacía sobre una superficie de vidrio con un aplicador espiral de capas de pintura de 0,51 mm (20 mil). La velocidad de endurecimiento de la composición se determina a continuación comprobando con un dedo el secado de las películas en condiciones ambientales de 25°C de temperatura y humedad del 50%. Esta prueba debe realizarse con el aire en calma. La composición se evalúa cada 10 minutos con una escala de valoración del 1 al 8, como sigue:

- 25
1. Composición fresca, fluye fácilmente.
 2. Capa dura sobre la composición fresca, la capa dura es pegajosa.
 3. Pasta espesa, la composición no está fluida.
 4. La composición está ligeramente dura, pasta muy espesa.
 5. La composición no está pegajosa ni fresca, aunque refleja las huellas dactilares con una ligera presión,
- 30
6. La composición refleja las huellas dactilares sólo con una presión firme.
 7. La composición está dura, no refleja las huellas dactilares, está turbia/transparente.
 8. La composición está dura y transparente.

Prueba de contaminación superficial

35 Se usa un procedimiento gravimétrico para determinar la cantidad de revestimiento de látex que se produce cuando una composición de látex o que contiene látex está en contacto con una superficie metálica. El aparato de prueba consta de una célula cerrada que contiene una cantidad tarada de látex o pintura. A continuación, la muestra de metal tarado se sumerge parcialmente en el látex de la célula cerrada durante un periodo de tiempo establecido. Al retirar la muestra de metal, se determinan gravimétricamente la pérdida de látex o pintura fresca en la célula (revestimiento fresco) y la cantidad de revestimiento de látex o pintura seca sobre el sustrato metálico (revestimiento seco). La relación entre estos dos pesos da como resultado la media de los sólidos de revestimiento.

45 Se usan pernos o tirafondos comerciales como sustratos metálicos de la prueba. Son el sustrato metálico de prueba preferido debido a que tienen una gran área superficial por unidad de volumen, tienen un tamaño y geometría uniformes, son fáciles de obtener, baratos, no necesitan preparación, tienen una geometría roscada que retiene el revestimiento, tienen una geometría y tamaño que permiten volúmenes pequeños de líquido de muestra para la prueba y están disponibles en diversos tipos de metales en una geometría determinada. Los pernos enroscados y los tirafondos normales de 5,08 cm (2") de longitud y 0,635 cm (1/4") de diámetro son la geometría de la prueba estándar. Los pernos roscados a todo lo largo de cabeza hexagonal de acero cincados, de acero galvanizado por inmersión en caliente y de una construcción de bronce sólido se usan para la mayoría de las pruebas de estabilidad

50 metálica. Como el latón no está disponible normalmente en configuración hexagonal, se emplearon tornillos de cabeza embutida de latón sólido completamente roscados con cabezas en cazoleta o planas ranuradas. El cuerpo

- del tornillo de cabeza embutida de latón es idéntico a los pernos de cabeza hexagonal del mismo diámetro. El perno roscado a todo lo largo de 5,09 cm (2") y los tornillos de cabeza embutida tiene roscados estándar de 7,87 roscas/cm (20 roscas/pulgada) para 0,635 cm (1/4") de diámetro. Las designación común para esta geometría es 1/4 20 x 2. Los tirafondos de cabeza hexagonal (a menudo denominados tornillos para madera) de construcción de acero cincado y acero galvanizado también se usan para probar el metal y estos tienen una geometría preferida para estos metales. Los tornillos para madera de cabeza hexagonal de 5,68 cm (2") de 0,635 cm (1/4") de diámetro tienen roscas que son más anchas [3,94 roscas/cm (10 roscas/pulgada)] y llegan más profundos que los pernos roscados a todo lo largo. A diferencia de los pernos que tienen un extremo relativamente plano, los tornillos para madera tienen un extremo con punta y están diseñados para anclarse dentro de sustratos de madera.
- 10 Las células de prueba que contienen los metales de prueba son viales de centelleo desechables de vidrio de 20 ml con tapones de plástico. Se emplean estas células porque son suficientemente largas como para contener los metales de prueba de 5,08 cm (2") cuando están tapados, son fáciles de sellar, transparentes, baratos, inertes y disponibles con facilidad. Las dimensiones de estos viales de centello son 60 mm de altura y 24 mm de DI con un apertura de cuello de 16 mm. Aunque estos viales tienen una capacidad de 20 ml cuando están llenos, se usan sólo 15 ml de muestra líquida en cada prueba para una inmersión parcial de los pernos hasta una profundidad de 32 mm. Con 15 ml de muestra líquida en el vial de centello, la profundidad de inmersión de un perno o tornillo de ~6 mm (1/4 de pulgada) de diámetro es de 32 mm. El tornillo se extiende aproximadamente 28 mm sobre la superficie del líquido con la cabeza del perno o tornillo situada justo dentro del cuello del vial para su colocación y fácil de retirar.
- 15 A continuación se recoge un procedimiento detallado para este método. Todas las pesadas se hacen con una balanza analítica con cuatro decimales.
- 20
- 1) Numerar y pesar (P_{M1}) de una serie de pernos o tirafondos. Los metales de prueba son todos del mismo proveedor y del mismo lote para una serie de pruebas determinadas.
 - 2) Inyectar 15,0 ml de líquido de muestra en cada vial mediante una jeringa y, a continuación, tapar el vial.
 - 3) Pesar (P_{VL1}) cada vial tapado que contiene los 15 ml de látex o pintura de látex.
 - 25 4) Colocar un perno o tirafondo con el número correspondiente en cada vial que contiene el látex o la pintura con la cabeza hacia arriba y el extremo roscado hacia abajo. Volver a cerrar el vial.
 - 5) Dejar que las muestras se coloquen sin alterar durante el tiempo de inmersión especificada. El periodo estándar es de 24 h.
 - 30 6) Al final del periodo de inmersión, sacar con cuidado cada perno o tirafondo con unas tenacillas evitando el contacto del material recubierto con el cuello o con los lados del vial. Dejar que el látex libre gotee de nuevo dentro del vial (normalmente sólo 1-3 gotas) y, a continuación, colocar la cabeza de cada perno dentro de una gradilla de metal con muescas para que se seque. Volver a cerrar el vial.
 - 7) Pesar (P_{VL2}) cada vial tapado que contiene el látex o la pintura restante que no ha formado en revestimiento para determinar el "revestimiento fresco" (R_H), donde $(R_H) = P_{VL1} - P_{VL2}$.
 - 35 8) Después de secar al aire, los pernos revestidos durante 1 hora, colocar la rejilla de metal que contiene los pernos en una estufa con aire circulando a 120°C durante 2 h. Retirar la gradilla de metal de la estufa y dejar que las muestras se enfríen a temperatura ambiente (~15 min).
 - 9) Pesar (P_{M2}) cada perno revestido y, a continuación, calcular el "revestimiento seco" (R_S), donde $R_S = P_{M2} - P_{M1}$.
- 40 Dividiendo el revestimiento seco (R_S) entre el revestimiento fresco (R_H) se obtienen los "sólidos de revestimiento" (S_R) donde $S_R = R_S/R_H * 100\%$.
- En el caso de las muestras revestidas de pintura, los pernos o tornillos se lavan suavemente con agua desionizada inmediatamente después de sacarlos de los viales. En este procedimiento, el perno se saca de la célula con unas tenacillas y, a continuación, se sumerge en un recipiente con agua desionizada. El perno se gira suavemente en el recipiente tres veces y, a continuación se saca y se coloca en una gradilla de secado. Este procedimiento elimina cualquier resto de pintura que no esté realmente en el revestimiento. El látex o la pintura que está realmente revistiendo el metal son insolubles en agua y permanece en las roscas durante el lavado. Con la mayoría de los metales probados inertes, como grados altos de acero inoxidable, es típico ver muy poco o ningún látex o pintura en las roscas cuando el metal se saca del vial. El lavado suave eliminará el látex que no forme parte del revestimiento. Por consiguiente, la prueba es más significativa cuando se usa un metal más susceptible a la contaminación superficial, como el acero cincado, para las pruebas contaminación superficial.

Reducción del revestimiento

Las realizaciones de la presente invención dan lugar de forma ventajosa a una reducción de los revestimientos de metales. Cuando se compara el revestimiento de una composición con y sin triazol, se calcula la "reducción de

revestimiento" (RR) usando la fórmula siguiente para el revestimiento seco:

$$\%RR = (R_{SC} - R_{ST})/R_{SC} \times 100$$

Donde R_{SC} es el revestimiento seco de la composición "control" (sin triazol) y R_{ST} es el revestimiento seco para la composición con triazol.

5 **MATERIALES**

Los materiales siguientes se usan en los ejemplos:

Látex: látex UCAR™ DT211, látex UCAR™ DT250, látex UCAR™ DT400 (The Dow Chemical Company; FASTRAK™ 2706,3427 y HD-21A (Rohm and Hass Company).

10 Triazoles: benzotriazol (ReagentPlus, 99%, Aldrich), benzotriazol sódico acuoso al 40%, Wintrol B 40NA (Wincom Inc.), toliltriazol sódico acuoso al 50%, Wintrol T50NA (Wincom Inc.) y benzotriazol de amonio. El benzotriazol de amonio se prepara mediante la reacción del benzotriazol ReagentPlus con un exceso de amoniaco acuoso; tiene un pH de 9,9 y es una solución acuosa con el 25% de sólidos.

15 Biocidas: DOWICIL™ 75 (The Dow Chemical Company); desespumante: DREW™ L-493 (Drew Chemical, División de Ashland Chemical), propilenglicol (The Dow Chemical Company), dióxido de titanio: TiPure R901 (DuPont); dispersante: ROHDIA™ 226/35 (Rhodia); carbonato cálcico: OMYACARB™ 5 (Omya Corporation); espesante: NATROSOL™ 240 HBR (Aqualon, División de Hercules); agente de coalescencia: TEXANOL™ (Eastman Chemical).

Fórmula de la pintura de prueba:

Materia prima	Sólidos (%)	Carga (g)
Aglutinante de látex	50,5	515,3
Dowicil 75	100,0	0,6
Drew L-493	100,0	2,2
Rhodia 226/35	35,0	8,5
Propilenglicol	0,0	22,4
Natrosol 250HBR al 1%	1,0	33,6
Ti-Puro R-900	100,0	112,0
Omyacarb 4	Mezclar en un dispersor durante 3 minutos	890,8
Texanol	0,0	23,5
Drew L-493	100,0	3,4
Carga total		1.612,0

20 Los ejemplos siguientes son ilustrativos del procedimiento de incorporación de triazol y de la prueba de revestimiento de metales usando la prueba de contaminación superficial:

Ejemplo 1: adición de toliltriazol sódico a látex y prueba de revestimiento sobre acero cincado.

25 En un vaso de 600 ml se cargan 400,0 g de sólidos látex UCAR™ DT250 al 50% con agitación suave en un agitador de laboratorio. Se añaden 8,00 g de Wintrol T 50NA mediante una jeringa al látex con agitación. La concentración de toliltriazol sódico es del 1,0% activo basado en los sólidos del látex (ABOLS, por sus siglas en inglés). El procedimiento se repite usando otras concentraciones de triazol, como se muestra en la tabla 1.

30 El estirado vertical descendente de $7,62 \times 10^{-5}$ m (3 mil) del látex con NaTTA es homogéneo y sin partículas de polvo, similar al mismo látex sin NaTTA. Se evaluaron muestras de 15 ml del látex con y sin NaTTA usando la prueba de contaminación superficial con tirafondos cincados. Después de 24 h, se retiraron los tirafondos y se comparó gravimétricamente el revestimiento de látex sobre el metal secando los tornillos recubiertos en una estufa de convección a 120°C durante 2 h. El revestimiento seco medio sobre los tornillos sin NaTTA es de 1,004 g. El revestimiento seco medio sobre los tornillos con NaTTA es 0,481 g, lo que supone una reducción del 52% en el revestimiento en relación con el control de látex sin NaTTA.

Ejemplos 2-5

35 El procedimiento del ejemplo 1 se repite con otras combinaciones de metal, triazol y látex. Los resultados se resumen en la tabla 1.

Ejemplo 6: incorporación de toliltriazol sódico a la pintura de látex y comprobación del revestimiento del metal.

5 Se preparó una pintura para tráfico cargando 350,0 g del látex NaTTA del ejemplo 1 en un vaso de 1.000 ml de acero inoxidable mezclando a baja velocidad en un dispersador de laboratorio de alta velocidad. Posteriormente se añadieron con agitación los siguientes componentes: 0,4 g del biocida DOWICIL™ 75, 3,8 g del antiespumante DREW™ L-493, 5,8 g del dispersante de pigmentos RHODIA™ 226/375, 15,2 g de propilenglicol, 23,1 g de solución
 10 espesante NATROSOL™ 250HBR al 1%, 76,1 g de dióxido de titanio Ti-Pure R-900, 604,9 g de diluyente de carbonato calcio OMYACARB™ 5 y 16,0 g del agente de coalescencia TEXANOL™. La pintura resultante se mezcla durante 5 min a alta velocidad hasta mantener un vórtice moderado. Cuando se enfría a temperatura ambiente, la pintura tiene una viscosidad UK de Stormer de 85 UK y un pH de 10,6. Se prepara otra pintura de forma idéntica usando el mismo lote de látex DT250 sin añadir NaTTA. Se evalúan muestras de 15 ml de la pintura con y sin NaTTA usando la prueba de contaminación superficial con tirafondos de acero cincados. El revestimiento seco sobre el tornillo sin NaTTA es de 5,21 g. El revestimiento seco sobre el tornillo con NaTTA es de 0,72 g. La reducción del revestimiento con NaTTA con respecto a la pintura control es del 86,2%.

Ejemplos 7-30

15 El procedimiento del Ejemplo 6 se repite sometido a diversos cambios, que se muestran en la tabla 1 junto con los resultados de las comprobaciones. Los resultados se resumen en la tabla 1.

20 Los datos de la tabla 1 ilustran las cantidades de revestimiento seco (Rs) obtenidas hasta para cuatro concentraciones de triazol y el porcentaje de reducción de revestimiento (RR) obtenido a una concentración de triazol "activo basado en los sólidos del látex" (ABOLS) al 1% en el látex o en la pintura de látex. Entre las variables de la tabla 1 se incluyen variaciones del tipo de látex, lotes del látex, tipo de pintura de látex, lotes de la pintura de látex, tipo de metal y tipo de triazol añadido donde BTA = benzotriazol; AmBTA = benzotriazol de amonio; NaBTA = benzotriazol sódico; NaTTA = tolitriazol sódico; ZPS = acero cincado y HDGS = acero galvanizado por inmersión en caliente.

Tabla 1

Ejemplo número	Látex	Metal	Aditivo	Concentración de aditivo (% de ABOLS)				Porcentaje de reducción del revestimiento a una concentración de aditivo del 1%
				0*	0,5	1	1,5	
				Revestimiento seco (g)				
1	DT250	ZPS	NaTTA	1	-	0,48	-	52
2	DT250	ZPS	BTA	0,71	0,3	0,17	0,12	76,1
3	DT250	Latón	BTA	0,46	0,11	0,11	0,11	76,1
4	DT211	HDGS	NaTTA	0,29	0,09	0,1	0,05	65,5
5	DT250	HDGS	NaTTA	0,29	0,09	0,03	-	89,7
6	DT250	ZPS	NaTTA	5,21	-	0,72	-	86,2
7	DT250	Latón	BTA	1,4	0,6	0,6	0,6	57,1
8	DT250	ZPS	AmBTA	5,2	2,8	1,7	1,7	67,3
9	DT250	ZPS	NaBTA	5,2	3	1,7	2	67,3
10	DT250	ZPS	NaBTA	4,84	-	1,38	-	71,5
11	DT250	ZPS	NaBTA	4,2	1,9	0,7	0,7	83,3
12	DT250	ZPS	NaBTA	4,7	-	1,7	-	63,8
13	DT250	ZPS	NaBTA	6,2	-	1,7	-	72,6
14	DT250	ZPS	NaBTA	6,2	4	2,5	-	59,7
15	DT250	ZPS	NaTTA	6,2	3,9	2	-	67,7
16	DT250	Latón	NaTTA	0,88	0,28	0,1	0,11	88,69
17	DT250	Latón	NaBTA	0,88	0,3	0,09	0,11	89,8
18	DT250	ZPS	NaTTA	5,8	4,1	2,4	-	58,6
19	DT211	ZPS	NaTTA	3,6	-	2,2	-	38,9
20	DT250	ZPS	NaTTA	5,4	-	3	-	44,4
21	DT211	Latón	NaTTA	1,46	-	0,11	-	92,5
22	DT211	ZPS	NaTTA	5,22	-	0,48	-	90,8
23	DT211	HDGS	NaTTA	4,88	-	1,81	-	62,9
24	DT250	Latón	NaTTA	1,1	-	0,23	-	79,1
25	DT250	ZPS	BTA	4,2	1,9	1	1,1	76,2
26	DT250	HDGS	NaTTA	4,22	-	1,67	-	60,4
27	DT250	ZPS	NaTTA	4,2	-	2,8	-	33,3
28	DT250	ZPS	NaTTA	4,9	-	1,3	-	73,5
29	DT250	ZPS	NaTTA	4,9	-	1,8	-	63,3
30	DT250	ZPS	NaTTA	4,67	-	1,42	-	69,6

*No es una realización de la presente divulgación.

Como puede verse en la tabla 1, la cantidad de revestimiento seco sobre los metales disminuye cuando se añade triazol a las composiciones. Por ejemplo, en el ejemplo 30, la cantidad de revestimiento seco sobre acero cincado es de 4,67 g sin triazol y la cantidad de revestimiento seco disminuye a 1,42 g cuando la composición tiene una concentración de triazol del 1 por ciento.

5 Ejemplos 31-41

En otra investigación de revestimiento de metales con pintura, las muestras comerciales de pinturas de tráfico al agua se obtienen de la Sección de Materiales y Pavimento, División de Materiales de Construcción, del Departamento de Tráfico de Texas (TxDOT), Austin, TX. Estas son muestras de lotes de producción comercial de pinturas hechas con pinturas de tráfico fabricadas y enviadas al laboratorio DOT de Texas para su cualificación como pinturas para señalización vial. En la tabla siguiente, se presentan tres proveedores de pintura diferentes con pinturas de tráfico blancas y amarillas y los látex de secado rápido en estas pinturas como especifica el TxDOT, son látex FASTRACK® HD-21A o látex UCAR® DT400. La cantidad de sólidos de látex en cada pintura según especifica el TxDOT es del 16,1% en peso basado en la pintura fresca total. Cada muestra de pintura se divide en dos recipientes. A uno de los recipientes se le añade tolitriazol sódico a una concentración activa del 1% basado en los sólidos de látex (ABOLS) en la pintura. Las pinturas con y sin tolitriazol sódico se evalúan usando la prueba de contaminación superficial y los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

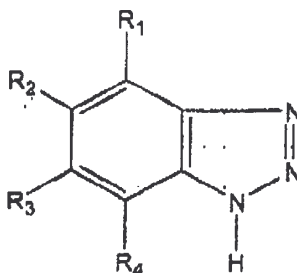
Ejemplo número	Proveedor de la pintura	Lote de producción	Color de la pintura	Recubrimiento seco sobre ZPS (g)		% de reducción del revestimiento seco
				Pintura suministrada*	NaTTA al 1,0% (ABOLS)	
31	Lab	-	Amarillo	2,442	1,028	57,9
32	A	1	Amarillo	3,517	0,729	79,3
33	A	2	Amarillo	3,578	0,674	81,2
34	A	3	Blanco	4,349	0,661	84,8
35	A	4	Blanco	4,016	0,66	83,6
36	B	1	Amarillo	0,582	0,082	86
37	B	2	Amarillo	0,41	0,045	89
38	B	3	Blanco	0,877	0,074	91,6
39	B	4	Blanco	1,066	0,075	93
40	C	1	Amarillo	0,426	0,213	49,9
41	C	2	Blanco	0,731	0,154	78,9

*No es una realización de la presente divulgación.

De forma similar a los resultados de la tabla 1, la tabla 2 muestra que, cuando se añade triazol a la pintura, disminuye la contaminación seca sobre acero cincado. Por ejemplo, en el ejemplo 38, la adición de triazol al 1% hace que la cantidad de contaminación seca disminuya de 0,877 g a 0,074 g, en una reducción del 91,6 por ciento en la contaminación seca.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de revestimiento, comprendiendo el procedimiento aplicar como revestimiento una composición que comprende un triazol como agente reductor de la contaminación superficial, comprendiendo además la composición
- 10 (a) una dispersión acuosa anionicamente estabilizada de un copolímero, comprendiendo el copolímero en forma polimerizada una mezcla de polimerización que comprende dos o más monómeros etilénicamente insaturados en los que, basado en el peso total de todos los monómeros etilénicamente insaturados en la mezcla de polimerización, del 0 al 4 por ciento en peso de los monómeros son monómeros de ácido carboxílico alifático alfa, beta etilénicamente insaturados;
- (b) de 0,2 a 5 partes en peso de una poliimina basado en 100 partes en peso de los sólidos del componente (a) y
- (c) del 0,1 al 1,0 por ciento en peso de una base volátil, basado en 100 partes en peso de los sólidos copolímeros del componente (a).
- 15 2. Un procedimiento de la reivindicación 1, en el que la poliimina tiene un peso molecular de 250 a 20.000.
3. Un procedimiento de la reivindicación 1, en el que la cantidad de triazol es de 0,1 a 3 partes en peso, basado en 100 partes en peso de los sólidos del copolímero de (a).
4. Un procedimiento de la reivindicación 3, en el que la cantidad de triazol es de 0,25 a 1,5 partes en peso, basado en 100 partes en peso de los sólidos del copolímero de (a).
- 20 5. Un procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el triazol comprende un compuesto de la estructura:



donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo, arilo, halógeno, amino, alquilamino, dialquilamino, hidroxilo, nitro, acetamido, trifluorometilo, ácido sulfónico y ciano.

- 25 6. Un procedimiento de la reivindicación 5, donde R_1 , R_2 y R_4 son hidrógeno y R_3 es alquilo.
7. Un procedimiento de la reivindicación 5, donde el triazol comprende toliiltriazol.
8. Un procedimiento de la reivindicación 5, donde el triazol comprende benzotriazol.
9. Un procedimiento de la reivindicación 5, donde el triazol comprende al menos una sal de triazol de metal alcalino.
- 30 10. Un procedimiento de la reivindicación 9, donde el triazol comprende toliiltriazol sódico.
11. Un procedimiento de la reivindicación 9, donde el triazol comprende benzotriazol sódico.
12. Un procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el triazol comprende al menos una sal triazol amonio.
- 35 13. Un procedimiento de las reivindicaciones 1-4, en el que del 0,1 al 1,0 por ciento de la base volátil, basado en 100 partes en peso de los sólidos del copolímero seco del componente (a), aumenta el pH de la composición a un pH que es de al menos 9,5.