

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 403 641**

51 Int. Cl.:

C09D 133/06 (2006.01)

C09D 125/14 (2006.01)

C09D 167/08 (2006.01)

C09D 5/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2006 E 06806990 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2013 EP 1940985**

54 Título: **Composición de agente aglutinante acuosa**

30 Prioridad:

13.10.2005 DE 102005049402

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

20.05.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:

**BALK, ROELOF;
DERSCH, ROLF y
DITTRICH, UWE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 403 641 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).

DESCRIPCION

Composición de agente aglutinante acuosa

La presente invención se refiere a una composición de agente aglutinante acuosa, que se puede emplear como componente en pinturas, en especial para pinturas de brillo elevado (esmaltes altamente brillantes).

5 Los agentes aglutinantes para pinturas se pueden clasificar habitualmente en dos grupos: en sistemas que contienen disolventes o sistemas con agua como disolvente o medio dispersante.

Al primer grupo pertenece, entre otras, la parte predominante de aglutinantes alquídicos; al segundo pertenecen, entre otras, las dispersiones de acrilato.

10 Por motivos de política medioambiental, el primer grupo está en el punto de mira, y por lo tanto sería deseable una reconversión a sistemas basados en agua con fracción reducida de compuestos orgánicos (contenido en VOC).

La EP 1 382 663 da a conocer productos emulsionables en agua, o bien diluibles en agua. Los aceites o las resinas alquídicas diluibles en agua se hacen reaccionar con anhídridos cíclicos con insaturación olefínica.

15 La EP 874 875 da a conocer una composición de agente aglutinante híbrido a base de agua, así como su empleo como componente en una mezcla de pintura o esmalte, poseyendo la composición de agente aglutinante híbrido una fracción de contenido anhídrido de un 60 a un 95 % en peso.

La DE 3 427 647 da a conocer una masa de revestimiento acuosa constituida por una resina acuosa y partículas de resina insolubles en agua, ascendiendo la proporción ponderal de producto sólido de la resina acuosa respecto a las partículas de resina insolubles en agua a 99/1 - 40/60. Las masas de revestimiento dadas a conocer se emplean como esmaltes de cochura.

20 No obstante, estas composiciones del estado de la técnica tienen el inconveniente de no corresponder los requisitos deseados respecto a brillo y lisura superficial.

Por lo tanto, la tarea de la invención consistía en el desarrollo de una composición acuosa de agente aglutinante para pinturas, en especial para esmaltes de brillo elevado, así como su obtención y formulación, que se distinguen por un brillo muy elevado y una turbidez reducida, con poder cubriente simultáneamente elevado.

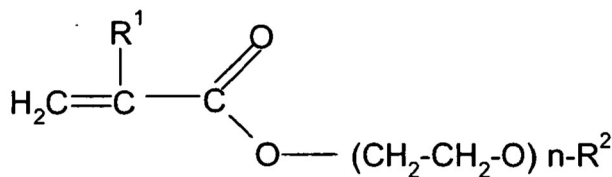
25 Según la invención, el problema se solucionó mediante una composición acuosa de agente aglutinante, que contiene

a) al menos un polímero en emulsión que contiene como componentes monómeros un (met)acrilato de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, un compuesto aromático vinílico con hasta 20 átomos de carbono, o mezclas de los mismos,

30 b) al menos una resina alquídica hidrosoluble con un peso molecular promedio en peso entre 5000 y 40 000 Da, así como

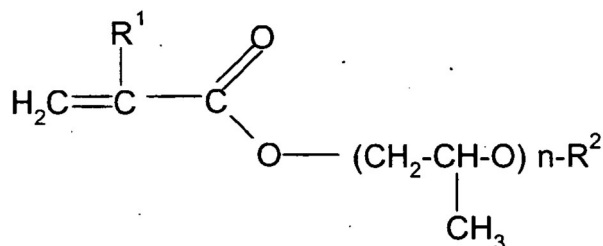
c) al menos una resina alquídica con un peso molecular promedio en peso mayor que 100 000 Da en forma de una emulsión acuosa, caracterizado porque el contenido en producto sólido de la mezcla de (a), (b) y (c) es menor que un 60 % en peso.

Los polímeros en emulsión preferentes contienen además compuestos de la fórmula general I



35

o II;



o mezclas de los mismos;

donde R¹ representa un átomo de H o un grupo metilo, R² representa un átomo de H o un grupo hidrocarburo alifático o aromático con 1 a 20 átomos de carbono, y n representa un número entero de 3 a 15, y de modo especialmente preferente de 4 a 12.

5

Preferentemente, el copolímero en emulsión (a) está constituido en total por

a) un 40 a un 99,5 % en peso de monómeros principales, seleccionados a partir de

(met)acrilatos de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, compuestos aromáticos vinílicos con hasta 20 átomos de carbono,

10

b) un 0,5 a un 30 % en peso de monómeros de la fórmula I o II,

c) un 0 a un 50 % en peso de otros monómeros.

El copolímero en emulsión está constituido de modo especialmente preferente por

a) un 50 a un 98 % en peso de monómeros principales,

b) un 2 a un 20 % en peso de monómeros de la fórmula I o II, y

15

c) un 0 a un 40 % en peso de otros monómeros.

De modo muy especialmente preferente, el copolímero en emulsión está constituido por

a) un 60 a un 97 % en peso de monómeros principales,

b) un 3 a un 15 % en peso de monómeros de la fórmula I o II, y

c) un 0 a un 30 % en peso de otros monómeros.

20 Como monómeros principales se deben citar, por ejemplo, (met)acrilatos de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-, iso- o terc-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo.

En especial también son apropiadas mezclas de (met)acrilatos de alquilo.

25 Como compuestos aromáticos vinílicos entran en consideración viniltolueno, α- y p-metilestireno, α-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno, y preferentemente estireno.

Monómeros principales preferentes son los (met)acrilatos de alquilo, en especial los (met)acrilatos de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, compuestos aromáticos vinílicos con hasta 20 átomos de carbono, en especial estireno, y mezclas de los anteriores monómeros.

30 Otros monómeros son, por ejemplo, monómeros que contienen grupos hidroxilo, en especial los (met)acrilatos de hidroxialquilo con 1 a 10 átomos de carbono, (met)acrilamida, ácidos con insaturación etilénica, en especial ácidos carboxílicos, como ácido (met)acrílico o ácido itacónico y sus anhídridos, ácidos dicarboxílicos y sus anhídridos, o semiésteres, por ejemplo ácido maleico, ácido fumárico y anhídrido de ácido maleico.

El copolímero en emulsión tiene preferentemente una temperatura de transición vítrea T_g menor que 50°C, preferentemente menor que 40°C, de modo especialmente preferente menor que 30°C.

5 En este caso se entiende por temperatura de transición vítrea T_g la "mid-point temperature" determinada según ASTM D 3418-82 mediante termoanálisis diferencial (DSC) (véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A 21, VCH Weinheim 1992, página 169, así como Zosel, Farbe und Lack 82 (1976), páginas 125-134, véase también DIN 53765).

10 Según Fox (véase Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 19, Weinheim (1980), páginas 17, 18) se puede estimar la temperatura de transición vítrea T_g . Para la temperatura de transición vítrea de polímeros mixtos ligeramente reticulados, o bien no reticulados, con grandes pesos moleculares, es válido en buena aproximación:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^n}{T_g^n}$$

15 significando X^1, X^2, \dots, X^n las fracciones máxicas de monómeros 1, 2, ..., n, y $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ las temperaturas de transición vítrea de los polímeros constituidos respectivamente sólo por uno de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Estos últimos son conocidos, por ejemplo, por Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, 5ª ed. Weinheim, vol. A 21 (1992), página 169, o por J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook 3ª ed, J. Wiley, New York 1989.

El tamaño de partícula promedio en volumen (según fraccionado hidrodinámico (HDF), descrito en G. R. McGowan, M. A. Langhorst, J. Coll. And Interface Sci. 89, 1 (1982) 92-104) del polímero en emulsión (a) asciende a < 500 nm, preferentemente < 200 nm, y de modo especialmente preferente < 100 nm.

20 Se entiende por una resina alquídica un poliéster que está esterificado con un aceite desecante, un ácido graso o similares (U. Poth, Polyester und Alkydharze, Vincentz Network 2005).

25 Se entiende por la resina alquídica (b) una disolución de resina alquídica diluible en agua, en caso dado tras neutralización, basada en una resina alquídica con índice de ácido suficientemente elevado, preferentemente 30-65 mg de KOH/g de resina alquídica sólida, y un peso molecular promedio en peso de > 5000 y < 40000 Da, preferentemente > 8000 y < 35000 Da, y de modo especialmente preferente > 10000 y < 35000 Da.

La resina alquídica (c) es una emulsión alquídica acuosa con un tamaño de partícula promedio en volumen (tras fraccionado hidrodinámico) < 200 nm, preferentemente < 100 nm, y un peso molecular promedio en peso > 100000 Da, en especial > 500000 Da.

30 El componente (c) es completamente soluble en disolventes orgánicos, como por ejemplo THF (tetrahidrofurano) y filmógeno a temperatura ambiente.

Se entiende por resinas alquídicas (b), a modo de ejemplo, los productos WorleeSol® 61 A, WorleeSol® 61 E, WorleeSol® 65A, Synthalat® W 46 o Synthalat® W48. Ventajosamente se emplea Synthalat® W46 o Synthalat® W48.

A modo de ejemplo, se entiende por el componente (c) la resina alquídica Worleesol® E 150 W.

35 La obtención del copolímero en emulsión se puede efectuar ventajosamente de modo conocido mediante polimerización en emulsión.

En la polimerización en emulsión se emplean habitualmente emulsionantes iónicos y/o no iónicos, y/o coloides de protección, o bien estabilizadores, como compuestos tensioactivos.

40 Se encuentra una descripción detallada de coloides de protección apropiados en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420. Como emulsionantes entran en consideración emulsionantes tanto aniónicos, catiónicos, como también no iónicos. Naturalmente, como sustancias tensioactivas acompañantes se emplean exclusivamente emulsionantes cuyos pesos moleculares se sitúan habitualmente por debajo de 2000 g/mol, a diferencia de los coloides de protección. Naturalmente, en el caso de empleo de mezclas de sustancias tensioactivas, los componentes aislados serán compatibles entre sí, lo que se puede verificar por medio de algunos ensayos previos en caso de duda.

45 Preferentemente se emplean emulsionantes aniónicos y no iónicos como sustancias tensioactivas. Emulsionantes

- acompañantes de uso común son, por ejemplo, alcoholes grasos etoxilados (grado de EO: 3 a 50, resto alquilo: C₈ a C₃₆), mono-, di- y tri-alkuilfenoles etoxilados (grados de EO: 3 a 50; resto alquilo: C₄ a C₉), sales metálicas alcalinas de dialquilésteres de ácido sulfusuccínico, así como sales alcalinas y amónicas de sulfatos de alquilo (resto alquilo: C₈ a C₁₂), de alcoholes etoxilados (grado de EO: 4 a 30, resto alquilo: C₁₂ a C₁₈), de alquilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, resto alquilo: C₄ a C₉), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: C₁₂ a C₁₈), de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: C₉ a C₁₈), y de sulfatos de alcoholes grasos etoxilados.
- 5 Se encuentran emulsionantes apropiados también en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo 14/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.
- 10 La substancia tensioactiva se emplea habitualmente en cantidades de un 0,1 a un 10 % en peso, referido a todos los monómeros a polimerizar.
- Iniciadores hidrosolubles para la polimerización en emulsión son, por ejemplo, sales amónicas y metálicas alcalinas de ácido peroxidisulfúrico, por ejemplo peroxidisulfato sódico, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo.
- En especial son apropiados los denominados sistemas iniciadores de reducción, oxidación (redox).
- 15 Los sistemas iniciadores redox están constituidos por al menos un agente reductor, inorgánico en la mayor parte de los casos, y un agente oxidante inorgánico u orgánico.
- En el caso del componente oxidante se trata, por ejemplo, de los iniciadores ya citados anteriormente para la polimerización en emulsión.
- 20 En el caso de los componentes reductores se trata, por ejemplo, de sales metálicas alcalinas de ácido sulfuroso, como por ejemplo sulfito sódico, hidrogenosulfito sódico, sales alcalinas de ácido disulfuroso, como disulfito sódico, compuestos de adición de bisulfito, aldehídos alifáticos y cetonas, como bisulfito de acetona, o agentes reductores, como ácido hidroximetanosulfínico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas iniciadores redox se pueden emplear bajo aplicación concomitante de compuestos metálicos solubles, cuyo componente metálico se puede presentar en varios grados de valencia.
- 25 Sistemas iniciadores redox habituales son, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxidisulfato sódico, hidroperóxido de terc-butilo/disulfito sódico, hidroperóxido de terc-butilo/ácido hidroximetanosulfínico sódico. Los componentes aislados, por ejemplo el componente reductor, pueden ser también mezclas, por ejemplo una mezcla de la sal sódica de ácido hidroximetanosulfínico y disulfito sódico.
- 30 La cantidad de iniciadores asciende en general un 0,1 a un 10 % en peso, preferentemente un 0,1 a un 5 % en peso, referido a todos los monómeros a polimerizar. También se pueden emplear varios iniciadores diferentes en la polimerización en emulsión.
- 35 La polimerización en emulsión se efectúa generalmente a 30 hasta 150, preferentemente 50 a 95°C. El medio de polimerización puede estar constituido tanto sólo por agua, como también por mezclas de agua y líquidos miscibles con la misma, como metanol. Preferentemente se emplea sólo agua. La polimerización en emulsión se puede llevar a cabo tanto como proceso discontinuo, como también en forma de un procedimiento de alimentación, incluyendo régimen de etapas o gradiente. Es preferente el procedimiento de alimentación, en el que se dispone una parte de la carga de polimerización, o también una semilla de polímero, se calienta a la temperatura de polimerización, se comienza la polimerización, y a continuación se alimenta el resto de la carga de polimerización, habitualmente a través de varias alimentaciones separadas espacialmente, de las cuales una o varias contienen los monómeros en forma pura o emulsionada, de manera continua, por etapas, o bajo superposición de un gradiente de concentración, bajo mantenimiento de la polimerización de la zona de polimerización.
- 40 El modo de adición del iniciador al recipiente de polimerización en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa a través de radicales es conocido por el especialista medio. Se puede disponer tanto completamente en el recipiente de polimerización, como también emplear continua o gradualmente según medida de su consumo en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa a través de radicales. En particular, de modo conocido en sí por el especialista medio, esto depende tanto de la naturaleza química del sistema iniciador, como también de la temperatura de polimerización. Preferentemente se dispone una parte, y el resto se alimenta según medida de consumo a la zona de polimerización.
- 45 Para la eliminación de monómeros residuales se puede añadir iniciador al final de la verdadera polimerización en emulsión, es decir, tras una conversión de monómeros de al menos un 95 %. Habitualmente se emplean sistemas redox. A continuación se puede llevar a cabo también un desodorizado físico.
- 50

Se obtiene una dispersión de polímeros acuosa, que presenta habitualmente un contenido en polímero (contenido sólido) de un 20 a un 70 % en peso, preferentemente un 40 a un 60 % en peso, referido a la dispersión de polímeros.

5 El polímero (a), con los componentes (b) y (c), se añade por separado o mezclado previamente como composición de agente aglutinante a la mezcla de pintura o esmalte.

La fracción de componente (b) (calculada la resina alquídica sólida respecto a agente aglutinante total sólido) se sitúa entre un 10 y un 35, preferentemente entre un 18 y un 25 %. La proporción de componente (a) respecto a componente (c) se sitúa entre 1 : 9 y 9 : 1, preferentemente entre 3 : 7 y 7 : 3, en especial preferentemente entre 4 : 6 y 6 : 4.

10 Mediante suplemento - adición de un fotoiniciador o adición de un desecante se puede generar un reticulado superficial.

15 Como fotoiniciadores entran en consideración aquellos que se excitan mediante luz solar, a modo de ejemplo benzofenona o derivados de benzofenona. Para la adición de desecantes son apropiados los compuestos metálicos recomendados para resinas alquídicas acuosas, a modo de ejemplo a base de Co o Mn (sinopsis en U. Poth, páginas 183 y siguientes).

La pintura contiene además un pigmento. Como pigmento se clasifican en resumen todos los pigmentos y cargas, por ejemplo pigmentos de color, pigmentos blancos y cargas inorgánicas.

20 Cítense pigmentos blancos inorgánicos, como dióxido de titanio, preferentemente en la forma de rutilo, sulfato de bario, óxido de cinc, sulfuro de cinc, carbonato de plomo básico, trióxido de antimonio, litopones (sulfuro de cinc + sulfato de bario) o pigmentos de color, a modo de ejemplo óxidos de hierro, hollín, grafito, amarillo de cinc, verde de cinc, azul ultramarino, negro de manganeso, negro de antimonio, violeta de manganeso, azul de París o verde de Schweinfurt. Además de los pigmentos inorgánicos, las pinturas en dispersión según la invención pueden contener también pigmentos de color orgánicos, por ejemplo sepia, gutagamba, pardo de Cassel, pigmentos de quinacridona, ftalocianina, isoindilina y complejos metálicos.

25 También se pueden emplear pigmentos blancos sintéticos con inclusiones de aire para el aumento de la fotodispersión. Son ejemplos las dispersiones RhopaqueTM.

30 Cargas apropiadas son, por ejemplo, alumosilicatos, como feldespatos, silicatos, como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos alcalinotérreos, como carbonato de calcio, a modo de ejemplo en forma de calcita o creta, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos alcalinotérreos, como sulfato de calcio, dióxido de silicio, etc. Naturalmente, en pinturas son preferentes cargas finamente divididas. Las cargas se pueden emplear como componentes aislados. No obstante, en la práctica han dado buen resultado especialmente mezclas de cargas, por ejemplo carbonato de calcio/caolín, carbonato de calcio/talco. Para las pinturas brillantes según la invención son aceptables igualmente cantidades reducidas de cargas muy finamente divididas. Preferentemente se prescinde del empleo de cargas.

35 La fracción de pigmentos se puede describir mediante la concentración volumétrica de pigmentos (PVK), es decir, el cociente de volumen de pigmentos respecto al volumen total de pintura desecada. Los esmaltes altamente brillantes según la invención tienen un PVK en el intervalo de un 12 a un 35 %, preferentemente un 15 a un 30 %.

La pintura acuosa según la invención puede contener otros agentes auxiliares, además de polímero y pigmento.

40 Entre los agentes auxiliares habituales, además de los emulsionantes empleados en la polimerización, cuentan agentes humectantes o dispersantes, como fosfatos de sodio, potasio o amonio, sales metálicas alcalinas y amónicas de copolímeros de anhídrido de ácido acrílico o ácido maleico, polifosfonatos, como sal sódica de ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, así como sales de ácido naftalinsulfónico, en especial sus sales sódicas.

Además cítense agentes eluyentes, antiespumantes, biocidas y espesantes.

45 Como espesantes entran en consideración, por ejemplo, espesantes asociativos. Los espesantes asociativos preferentes son espesantes de poliuretano. La cantidad de espesante asciende preferentemente a menos de un 1 % en peso, de modo especialmente preferente a menos de un 0,6 % en peso de espesante sólido respecto a la pintura.

La obtención de pinturas según la invención se efectúa de modo conocido mediante mezclado de los componentes en dispositivos de mezclado habituales a tal efecto. Ha dado buen resultado preparar una pasta o dispersión acuosa a partir de los pigmentos, agua, y en caso dado los agentes auxiliares, y sólo a continuación mezclar el agente

aglutinante polímero, es decir, generalmente la dispersión acuosa de polímero con la pasta de pigmento, o bien dispersión de pigmento.

5 Las pinturas según la invención contienen generalmente un 30 a un 75 % en peso, y preferentemente un 40 a un 65 % en peso de componentes no volátiles. Se debe entender por éstos todos los componentes del preparado que no son agua, pero forman al menos la cantidad total de agente aglutinante sólido, pigmento y agente auxiliar sólido. En el caso de los componentes volátiles se trata predominantemente de agua.

En el caso de la pintura se trata preferentemente de una pintura altamente brillante.

10 La determinación de brillo de la pintura se efectúa según DIN 67530: la pintura se aplica con 240 µm de anchura de intersticio sobre una placa de vidrio, y se seca durante 72 horas a temperatura ambiente. El cuerpo de ensayo se emplea en un reflectómetro calibrado, y en el caso de un ángulo de incidencia definido se determina en qué medida la luz reflejada se refleja o se dispersa. El valor de reflectómetro determinado es una medida del brillo (cuanto más elevado es el brillo, mayor es el brillo).

De modo preferente, el brillo de los esmaltes altamente brillantes es mayor que 60 a 20° y mayor que 80 a 60°.

15 El valor de reflectómetro se determina a 23°C y se indica de forma adimensional en dependencia del ángulo de incidencia, por ejemplo 40 a 20°.

La pintura según la invención se puede aplicar de modo habitual sobre sustratos, por ejemplo mediante extensión, pulverizado, inmersión, aplicación con rodillo, aplicación con rasqueta, etc.

20 Preferentemente se emplea como pintura de fachadas, es decir, para el revestimiento de edificios o partes de edificios. En este caso se puede tratar de fondos minerales, como revoques, placas de yeso o cartón al yeso, mampostería u hormigón, madera, materiales de madera, metal o papel, por ejemplo papeles pintados o material sintético, por ejemplo PVC.

Las pinturas según la invención se distinguen por un fácil manejo, buenas propiedades de elaboración, poder cubriente elevado, y sobre todo brillo elevado. Las pinturas son pobres en sustancias nocivas. El aparato de trabajo empleado se puede limpiar fácilmente con agua.

25 Ejemplos

Dispersión I

En un aparato de polimerización equipado de instalación de dosificación y regulación de temperatura se dispusieron:

30	muestra	528,0 g	de agua
		46,7 g	de una dispersión de germinación de poliestireno con un contenido en producto sólido de un 33 % y un tamaño de partícula medio de 30 nm,
		3,67 g	de una disolución acuosa al 15 % de laurilsulfato sódico,

y se calentó a 85°C bajo agitación. A continuación, bajo mantenimiento de esta temperatura se añadió un 5 % de la alimentación 2, y se calentó 5 min. Después se añadió con dosificación la alimentación 1 en 180 min, y paralelamente a ésta la cantidad restante de la alimentación 2 en 195 min.

35	Alimentación 1:	543,2 g	de agua
		125,4 g	de una disolución acuosa al 15 % de laurilsulfato sódico
		458,0 g	de acrilato de n-butilo
		399,6 g	de metacrilato de metilo
		165,1 g	de estireno
40		22,78 g	de ácido metacrílico

ES 2 403 641 T3

21,45 g de ureidometacrilato

33,0 g de Bisomer MPEG 350 MA (de la firma Laporte Performance Chemicals UK)

Alimentación 2: 83,6 g de agua

5 4,4 g de peroxodisulfato sódico

Una vez concluida la alimentación 1 se añadieron 22 g de agua; una vez concluida la alimentación 2 se polimerizó adicionalmente 30 min a continuación, y se neutralizó con 7,47 g de amoníaco (como disolución acuosa al 25 %). Después se añadieron 13,2 g de peróxido de hidrógeno (como disolución acuosa al 5 %), y se añadió con dosificación una disolución de 0,557 g de ácido ascórbico en 4,96 g de agua en 60 min.

10 Dispersión II

En un aparato de polimerización equipado de instalación de dosificación y regulación de temperatura se dispusieron:

muestra 286 g de agua

47,7 g de una dispersión de germinación de poliestireno con un contenido en producto sólido de un 33 % y un tamaño de partícula medio de 30 nm,

15 y se calentó a 82°C bajo agitación. A esta temperatura se añadió un 25 % de la alimentación 2, y se agitó otros 5 min. Después se añadió con dosificación la alimentación 1 y la cantidad restante de la alimentación 2 bajo mantenimiento de 82°C en 180 min.

Alimentación 1: 519 g de agua

20 55,0 g de un etoxilato de alcohol graso, grado de etoxilado aproximadamente 30 (como disolución acuosa al 20 %)

73,3 g de un poliglicoletersulfato sódico de alquilo con 12 a 14 átomos de carbono, grado de etoxilado aproximadamente 30 (como disolución acuosa al 20 %)

37,4 g de acrilamida (como disolución acuosa al 50 %)

32,9 g de ácido acrílico,

25 503 g de estireno,

545 g de acrilato de n-butilo

Alimentación 2: 29,2 g de agua

2,2 g de peroxodisulfato sódico

30 Una vez concluida la alimentación se añadieron 32 g de agua y se polimerizó otros 15 min. A continuación se añadieron 7,95 g de amoníaco (como disolución acuosa al 25 %), y se añadió con dosificación la alimentación 3 y 4 en paralelo en 60 min.

Alimentación 3: 11,1 g de hidroperóxido de terc-butilo (como disolución acuosa al 10 %)

Alimentación 4: 33,1 g de agua

35 0,684 g de ácido ascórbico

Después se añadieron 9,5 g de peróxido de hidrógeno (como disolución acuosa al 5 %), 13,4 g de amoníaco (como disolución acuosa al 25 %) y 6,1 g de agua, y se agitó adicionalmente 60 min a 80°C. A continuación se enfrió la dispersión y se filtró a través de un filtro de 125 µm. Se obtuvo una dispersión al 50,5 %.

ES 2 403 641 T3

Los híbridos empleados en los esmaltes acuosos se obtuvieron como sigue.

Híbrido I

A la muestra de 27,5 g de WorleeSol® E 150 W se añaden bajo agitación 27,5 g de dispersión I.

Híbrido II

- 5 A la muestra de 16,9 g de Synthalat® W 46 se añaden bajo agitación 55 g de híbrido I.

Híbrido III

A la muestra de 41,2 g de WorleeSol® E 150 W se añaden bajo agitación 13,8 g de dispersión I.

Híbrido IV

A la muestra de 13,8 g de WorleeSol® E 150 W se añaden bajo agitación 41,2 g de dispersión I.

- 10 Híbrido V

A la muestra de 5,5 g de WorleeSol® E 150 W se añaden bajo agitación 49,5 g de dispersión I.

Híbrido VI

A la muestra de 27,5 g de WorleeSol® E 150 W se añaden bajo agitación 27,5 g de dispersión II diluida al 40 %.

Híbrido VII

- 15 A la muestra de 27,5 g de Synthalat® AEM 700 TC se añaden bajo agitación 27,5 g de dispersión I.

Los componentes de los híbridos y otros agentes aglutinantes empleados en los ejemplos están incluidos en las siguientes tablas con fabricante y propiedades.

Tabla 1.1

Nombre	Fabricante	Contenido sólido/ %	Indice de ácido* mg de KOH/g sólido	Mw**
Resydrol® AS 894 w	Cytec Surface Specialties, Graz	88-92	45,2	1720
Resydrol® VAL 5547 w	Cytec Surface Specialties, Graz	96-100	46,8	2840
Synthalat® W 46	Synthopol Chemie, Buxtehude	39-41	59	18100
Synthalat® W 48	Synthopol Chemie, Buxtehude	35-37	55,8	21300
WorleeSol® 61 A	Worlee-Chemie GmbH, Lauenburg	73-77	41,3	14800
WorleeSol® 61 E	Worlee-Chemie GmbH, Lauenburg	73-78	41,4	17600
WorleeSol® 65 A	Worlee-Chemie GmbH, Lauenburg	68-72	37	30900
* DIN EN ISO 2114 convertido a agente aglutinante sólido				
** media ponderal, cromatografía de exclusión por tamaños (SEC)				

Tabla 1.2

Nombre	Fabricante	Contenido sólido/ %	Mw*	Tamaño de partícula**/nm
Synthalat® AEM 700 TC	Synthopol, Buxtehude	53-57	6400	471
WorleeSol® E 150 W	Worlee-Chemie GmbH, Lauenburg	38-42	1060000	61

* media ponderal, cromatografía de exclusión por tamaños (SEC)

** media volumétrica, determinada tras fraccionado hidrodinámico (HDF)

Tabla 1.3

Nombre	Contenido sólido/%	MFT*/°C	Tamaño de partícula**/nm
Dispersión II	49-51	20	168
Dispersión I	45-47	21	85

* temperatura mínima de formación de película (DIN ISO 2115)

** media volumétrica, determinada tras fraccionado hidrodinámico (HDF)

5

Tabla 2

Nombre	Función	Fabricante
Disperbyk® 190	Agente dispersante	Byk-Chemie GmbH, Wesel
Byk® 020	Antiespumante	Byk-Chemie GmbH, Wesel
Efka®-4550	Agente dispersante	Efka-Additives B. V., Heerenveen, Niederlande
DSX 2000 y DSX 1514	Espesante	Cognis Deutschland GmbH & Co. KG, Düsseldorf
Collacral® LR 8990	Espesante	BASF AG, Ludwigshafen
Kronos® 2190	Pigmento de dióxido de titanio	Kronos Titan GmbH, Leverkusen
Acrysol® RM8 y RM 2020	Espesante	Rohm & Haas Deutschland GmbH, Frankfurt

Obtención de esmaltes acuosos

10 Los componentes aislados (indicación de fabricante véase tabla 1 y 2) se añadieron con dosificación en la cantidad (partes en peso) y orden que se indica en las siguientes tablas, bajo agitación con un agitador de disco dentado. Tras adición del pigmento de dióxido de titanio se aumentó el índice de revoluciones a 2000 rpm, y se dispersó hasta que la pasta de pigmento era lisa, es decir, estaba exenta de grumos. Después se dejó enfriar a temperatura ambiente en caso necesario, y se añadieron los componentes restantes con índice de revoluciones reducido.

Ensayo de esmaltes acuosos

15 Los esmaltes acuosos se caracterizaron mediante medida de viscosidades (a 2 velocidades de cizallamiento) y brillo. A tal efecto se extendieron películas con una rasqueta cuadrada (240 µm, altura de ranura) sobre placas de vidrio, y

ES 2 403 641 T3

se secaron 3 días en clima normalizado (23°C, 50 % de humedad relativa). Para la descripción de la impresión de brillo visual se determinó el brillo según DIN y la turbidez (neblina). La turbidez es una medida de la reflexión difusa, que se puede identificar al reflejar un objeto en la superficie de esmalte como una imagen especular lechosa. Superficies altamente brillantes se distinguen por valores de brillo elevados, en especial en la geometría de 20°, más sensible, y valores de neblina reducidos.

5

Tabla 3.1

	1	2	3	4	5	Esmalte blanco Glasurit, diluible con agua, brillo elevado	Esmalte de color Glasurit EA, base de resina sintética, brillo elevado (blanco)
Synthalat® W 48, al 37 %	18,2						
Synthalat® W 46, al 40 %		16,9					
WorleeSol® 65A, al 70 %					9,6		
Agua	7	7	7,9	7,9	6,4		
Disperbyk® 190			2,5	2,5			
Amoniaco, 25 %	0,4	0,4			0,4		
Efka® 4550	0,5	0,5			0,5		
Byk® 020	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5		
DSX2000/1514 (proporción 1: 0,3)			1,3				
Collagral®LR8990, al 40 %				1,3			
Propilenglicol	1,3	1,3			1,3		
Kronos 2190	25	25	25	25	25		
Dispersión de 15 min a 2000 rpm							
WorleeSol® 61 E, al 75 %			9				
Amoniaco, al 4 %			2,5				
Propilenglicol	1	1	2,3	2,3	1		
Híbrido I, al 43 %	55	55	55		55		
Híbrido II				71,9			
Acrysol®RM2020/RM8 (proporción 1 : 0,3)	1,6	1,6			0,7		
Agua			5,3		2		
	110,5	109,2	111,3	111,4	102,4		

ES 2 403 641 T3

(continuación)

	1	2	3	4	5	Esmalte blanco Glasurit, diluible con agua, brillo elevado	Esmalte de color Glasurit EA, base de resina sintética, brillo elevado (blanco)
Ensayos							
Viscosidad (ENISO 3219)/mPas							
a 102 1/s	1140	1160	2770	1970	2070		
a 4390 1/s	205	204	179	137	236		
Película sobre vidrio, 240 µm, 3 d R. T.							
Brillo*							
a 60°	82	86	89	87	92	88	88
a 20°	65	74	80	78	84	63	78
Neblina (turbidez)*	142	45	3	8	81	120	19
* medida con el aparato haze-gloss de Byk-Gardner, Geretsried							

5 Los ejemplos 1 a 5 muestran que con los esmaltes acuosos según la invención se alcanza el nivel de brillo de esmaltes de resina alquídica basados en disolvente (ejemplo Glasurit® EA). Se supera en gran medida el nivel de brillo de esmaltes en dispersión comerciales (ejemplo Glasurit® Weißlack, diluible con agua). Los 3 primeros componentes de agente aglutinante se pueden emplear parcialmente en este caso, o premezclar completamente como en el ejemplo 4.

Tabla 3.2

	6	7	8	9	10	11
WorleeSol® 61 A, al 75 %	9	9	9	9	9	9
Amoniaco, al 25 %	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Efka® 4550	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Byk® 020	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Agua	7	7	7	7	7	7
Propilenglicol	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Kronos® 2190	25	25	25	25	25	25

ES 2 403 641 T3

(continuación)

	6	7	8	9	10	11
Dispersión de 15 min a 2000 rpm, enfriamiento						
Propilenglicol	1	1	1	1	1	1
Híbrido I	55					
Híbrido III		55				
Híbrido IV			55			
Híbrido V				55		
Híbrido VI					55	
Dispersión II, 40 %						55
RM2020/RM8 (proporción 1 : 0,3)	0,7	0,7	1,4	1,4	1	1
Agua	2	2	2	2	2	2
	102,4	102,4	103,1	103,1	102,7	102,7
Ensayos						
Viscosidad (ENISO 3219)/mPas						
a 102 1/s	2220	2560	3580	2690	1970	487
a 4390 1/s	262	294	279	367	296	136
película sobre vidrio, 240 µm, 3 d R. T.						
a 60°	91	88	87	87	90	94
a 20°	81	78	72	86	75	77
neblina	13	14	82	89	53	89

En los ejemplos 6 a 9 se varió la proporción emulsión alquídica respecto a dispersión de acrilato. Una fracción reducida de emulsión alquídica se tradujo en valores de brillo más reducidos, y sobre todo neblina elevada (turbidez).

- 5 En el ejemplo 10 se substituyó el componente de acrilato dispersión I por la dispersión II. También de este modo se consiguió un brillo elevado, pero la neblina no era tan reducida como con el híbrido I. Con la dispersión II por separado (ejemplo 11), es decir, sin emulsión alquídica, continúa aumentando la neblina.

ES 2 403 641 T3

Tabla 3.3

	12	13	14
Resydrol® VAL 5547 w, al 98 %	6,9		
Resydrol® AS 894, al 90 %		7,5	
Amoniaco, al 25 %	0,4	0,4	
Efka® 4550	0,5	0,5	
Disperbyk® 190			2,5
Byk® 020	0,5	0,5	0,5
Agua	7	7	7,9
DSX2000/1514 (proporción 1 : 0,3)			1,3
Propilenglicol	1,3	1,3	
Kronos 2190	25	25	25
Dispersión de 15 min a 2000 rpm, enfriamiento			
Propilenglicol	1	1	2,3
WorleeSol® 61 E, al 75 %			9
Amoniaco, al 4 %			2,5
Híbrido I	55	55	
Híbrido VII			55
RM2020/RM8 (proporción 1 : 0,3)	0,7	0,7	
	98,3	98,9	106
Ensayos			
Viscosidad (ENISO 3219)/mPas			
a 102 1/s	542	1750	1480
a 4390 1/s	146	205	523
película sobre vidrio, 240 µm, 3 d R. T.			
a 60°	72	37	74
a 20°	29	9	31
neblina	363	251	338

Los ejemplos comparativos 12 a 14 demuestran la influencia de componentes alquídicos no correspondientes a la invención: en todos los 3 casos resultan valores de brillo reducidos y neblina extremadamente elevada. También visualmente, los esmaltes son aún de brillo sedoso o incluso satinados.

REIVINDICACIONES

1.- Composición de agente aglutinante acuosa que contiene

a) al menos un polímero en emulsión que contiene como componentes monómeros un (met)acrilato de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, un compuesto aromático vinílico con hasta 20 átomos de carbono, o mezclas de los mismos,

b) al menos una resina alquídica hidrosoluble con un peso molecular promedio en peso entre 5000 y 40 000 Da, así como

c) al menos una resina alquídica con un peso molecular promedio en peso mayor que 100 000 Da en forma de una emulsión acuosa, caracterizado porque el contenido en producto sólido de la mezcla de (a), (b) y (c) es menor que un 60 % en peso.

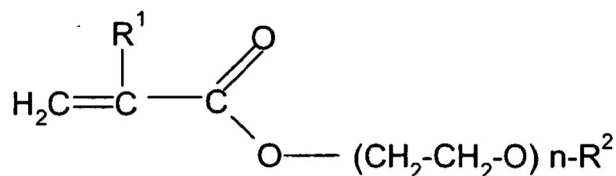
2.- Composición de agente aglutinante acuosa según la reivindicación 1, caracterizada porque la resina alquídica (b) presenta un índice de ácido entre 30 y 65 mg de KOH/g.

3.- Composición de agente aglutinante acuosa según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque los compuestos aromáticos vinílicos son seleccionados a partir del grupo viniltolueno, α - y p-metilestireno, α -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno o estireno.

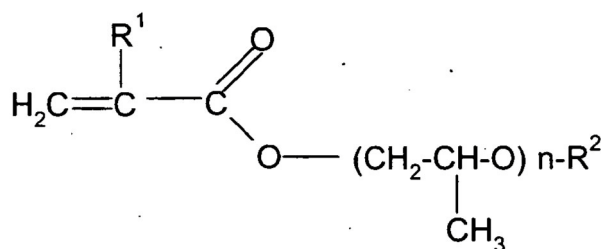
4.- Composición de agente aglutinante acuosa según la reivindicación 3, caracterizada porque el (met)acrilato de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono es seleccionado a partir del grupo metacrilato de metilo, acrilato de n-, iso- o terc-butilo, acrilato de etilo o acrilato de 2-etilhexilo, o mezclas de los mismos.

5.- Composición de agente aglutinante acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el polímero en emulsión (a) contiene

(i) un 3 a un 15 % en peso de monómeros de la fórmula I



o II;



o mezclas de los mismos;

donde R^1 representa un átomo de H o un grupo metilo, R^2 representa un átomo de H o un grupo hidrocarburo alifático o aromático con 1 a 20 átomos de carbono, y n representa un número entero de 3 a 15,

(ii) un 40 a un 97 % en peso de un (met)acrilato de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, un compuesto aromático vinílico con hasta 20 átomos de carbono, o sus mezclas, y

(iii) un 0 a un 50 % en peso de otros monómeros.

- 6.- Composición de agente aglutinante acuosa según la reivindicación 5, caracterizada porque R^2 representa un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.
- 7.- Composición de agente aglutinante acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque la temperatura de transición vítrea del copolímero en emulsión (a) es menor que 50°C.
- 5 8.- Composición de agente aglutinante acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque el tamaño de partícula promedio en volumen del componente (c) asciende a < 200 nm.
- 9.- Composición de agente aglutinante acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque el tamaño de partícula promedio en volumen del componente (a) asciende a < 500 nm.
- 10 10.- Composición de agente aglutinante acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque la fracción de componente (b), referida al agente aglutinante total, se sitúa entre un 10 y un 35 % (calculada la resina alquídica sólida respecto a agente aglutinante total sólido).
- 11.- Composición de agente aglutinante acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque la proporción de componente (c) respecto a componente (a) se sitúa entre 1:9 y 9:1 (calculada la resina alquídica sólida respecto a polímero en emulsión sólido).
- 15 12.- Empleo de la composición de agente aglutinante según una de las reivindicaciones 1 a 12 como componente en pinturas.
- 13.- Empleo de la composición de agente aglutinante según una de las reivindicaciones 1 a 12 como componente en esmaltes altamente brillantes.
- 14.- Pintura que contiene una composición de agente aglutinante según una de las reivindicaciones 1 a 12.
- 20 15.- Pintura según la reivindicación 15, caracterizada porque se trata de un esmalte altamente brillante con un brillo mayor que 60 a 20°C ($^\circ$ es ángulo de incidencia).