

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 430 465**

51 Int. Cl.:

**C08F 8/00** (2006.01)  
**C08F 210/14** (2006.01)  
**C08L 51/06** (2006.01)  
**C08L 91/06** (2006.01)  
**C09D 5/03** (2006.01)  
**C09D 7/12** (2006.01)  
**C09D 151/06** (2006.01)  
**C09D 191/06** (2006.01)  
**C09D 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2010 E 10709427 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 2408825**

54 Título: **Uso de copolimerizados como aditivos para pinturas**

30 Prioridad:

**19.03.2009 DE 102009013902**

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

**20.11.2013**

73 Titular/es:

**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)**  
**Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662**  
**Road Town, Tortola , VG**

72 Inventor/es:

**BACH, SEBASTIJAN y**  
**HOHNER, GERD**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 430 465 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

Uso de copolimerizados como aditivos para pinturas

- 5 La invención se refiere al uso de ceras de copolímeros como aditivos para sistemas de pinturas. Las ceras de copolímeros se preparan mediante reacción, iniciada en los radicales, de hidrocarburos olefínicos de cadena larga con ácidos policarboxílicos insaturados o sus anhídridos. La invención se refiere, además, a ceras de copolímeros preparadas de esta manera y desmenuzadas finamente mediante micronización.
- 10 El uso de ceras finamente divididas en todos los sistemas de pinturas habituales es hoy estado conocido de la técnica y sirve, entre otros, para conferir a la película de pintura una resistencia mecánica incrementada, así como para determinar efectos de mateado. Mediante la adición de ceras se mejoran la resistencia al rayado y a la abrasión, al mismo tiempo la superficie de la película adquiere, como consecuencia de una dispersión difusa de la luz incidente en las partículas de cera finamente divididas un aspecto mate. Además, los aditivos de ceras
- 15 procuran una dispersión eficaz de los pigmentos de la pintura y reducen su tendencia a la deposición. Las ceras mejoran el comportamiento al deslizamiento (el denominado "slip") e influyen ventajosamente sobre las propiedades hápticas de la película de pintura. Con ayuda de ceras se puede optimizar el comportamiento reológico del sistema de pintura. En pinturas en polvo, las ceras procuran un aumento del rendimiento en el acabado en la extrusora y son eficaces como coadyuvantes de desgasificación.
- 20 Como aditivos de pinturas se han acreditado desde hace tiempo ceras hidrocarbonadas, en particular ceras de Fischer-Tropsch y de polietileno, producidas mediante reacción de constitución catalítica a partir de gas de síntesis o bien mediante polimerización de etileno por vía de los radicales o mediante catálisis de Ziegler o de metaloceno (Adhäsion 11, (1977), pág. 311; documento EP 0 890 619). Son corrientes también las denominadas ceras de degradación que se forman por degradación térmica de materiales sintéticos de polietileno. En todos estos casos se trata de estructuras alifáticas apolares, de cadena lineal o ramificada. Además, se utilizan ceras funcionalizadas con una proporción mayor o menor de grupos polares, producidas, p. ej. mediante degradación oxidativa de polietileno o ceras de polietileno. Ceras polares adecuadas son, además, ceras de amida (documento EP-B-0 028
- 25 713), así como ceras con contenidos en grupos éster, por ejemplo cera de Montana o de carnauba, tal como se describen en el documento DE-A-10 224 845. El documento mencionado en último lugar da a conocer, además de ello, el uso de mezclas de ceras que, junto a otras numerosas sustancias polares, pueden contener también copolímeros a base de olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub> con anhídrido del ácido maleico.
- 30 Para la incorporación de las ceras hidrocarbonadas en el sistema de pintura entran en consideración diferentes procedimientos. Por ejemplo, la cera se puede disolver en caliente en un disolvente y, mediante el subsiguiente enfriamiento, se obtienen dispersiones líquidas finamente divididas o masas de consistencia pastosa que son entremezcladas con la pintura. Además, es posible la molienda de las ceras en presencia de disolventes. Según una tecnología ampliamente difundida, las ceras se incorporan también con agitación en la receta de la pintura como sólidos en forma de polvos finísimamente divididos ("micronizados"). Los polvos finísimos se preparan mediante molienda, p. ej. en molinos de chorro de aire o mediante pulverización. Los tamaños de partículas de polvos de este tipo se encuentran, por norma general en un 100%, por debajo de 50 µm y los tamaños de partículas medios (valores medianos) d<sub>50</sub> por debajo de 15 µm. Premisa para la aptitud de molienda para dar un micronizado es una dureza o bien fragilidad no demasiado baja de los productos de cera.
- 35 Un aspecto importante en la aplicación de ceras micronizadas es su afinidad por los componentes principales de la pintura en los que se incorporan. Se desea una humectación rápida y a fondo del polvo de cera por parte del líquido circundante, de modo que pueda tener lugar una rápida distribución y una dispersión eficaz. Esto juega un papel decisivo en todos los sistemas de pinturas compuestos por componentes polares, en particular en sistemas de pinturas acuosos. Ante todo, en relación con este requisito existe la necesidad de optimización en los aditivos
- 40 de pinturas a modo de cera empleados hoy en día.
- 45 Por lo tanto, era misión poner a disposición para sistemas de pinturas aditivos a los que se pueda acceder fácilmente, con los que se puedan alcanzar buenas resistencias al rayado y a la abrasión, así como buenos efectos de mateado y que se distingan, en particular, por un comportamiento mejorado en relación con la aptitud de
- 50 incorporación con agitación y dispersabilidad.
- 55

Sorprendentemente, se encontró que copolímeros céreos a base de alfa-olefinas de cadena larga y ácidos policarboxílicos insaturados o bien sus derivados son extraordinariamente adecuados en este sentido.

Por lo tanto, un objeto de la invención es el uso de ceras de copolímeros como aditivos para pinturas, en donde las ceras de copolímeros se preparan mediante reacción de hidrocarburos olefínicos de cadena larga en un intervalo de longitudes de la cadena mayor que o igual a 28 átomos de C con ácidos policarboxílicos insaturados o sus anhídridos en presencia de al menos un iniciador de los radicales.

Otro objeto de la invención son ceras de copolímeros preparadas de esta manera y llevadas a continuación a un estado finamente dividido mediante molienda o pulverización, caracterizadas por que las partículas generadas son menores que 50  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menores que 40  $\mu\text{m}$ , de manera particularmente preferida menores que 30  $\mu\text{m}$ . La invención comprende, además, ceras de copolímeros finamente divididas de este tipo con un valor mediano  $d_{50}$  de la distribución del tamaño de partículas por debajo de 15  $\mu\text{m}$ , preferiblemente por debajo de 12  $\mu\text{m}$ , de manera particularmente preferida por debajo de 10  $\mu\text{m}$ .

Son conocidos productos de reacción preparados en los radicales a base de alfa-olefinas de cadena larga y anhídrido del ácido maleico. Por ejemplo, en el documento de patente US 3.553.177 se describe un procedimiento para la copolimerización de mezclas de olefinas alifáticas con anhídrido del ácido maleico. La reacción se lleva a cabo con ayuda de peróxidos y en presencia de cetonas en calidad de disolventes. Productos de reacción a base de olefinas de cadena larga con anhídrido de ácido maleico son conocidos, además, a partir del documento DE-OS 3 510 233.

En el documento EP-A-1 693 047 se dan a conocer ceras de copolímeros para preparados cosméticos, preparadas a partir de alfa-olefinas  $C_{26}-C_{60}$  y anhídrido del ácido maleico. En calidad de alfa-olefinas entran en consideración, conforme a la invención, aquellas con longitudes de cadena de 28 a 60, preferiblemente de 30 a 60 átomos de C. Pueden emplearse tanto olefinas de cadenas puras como también mezclas de olefinas tal como resultan, p. ej., en los conocidos procedimientos de preparación como cortes de destilación o residuos de destilación. Mezclas de alfa-olefinas técnicas, en particular aquellas con una longitud de cadena elevada, pueden contener, junto a 1-alquenos, cantidades más o menos elevadas de dobles enlaces olefínicos situados en el interior y en los laterales (grupos vinileno y vinilideno).

Ejemplos representativos para los ácidos policarboxílicos insaturados o bien anhídridos utilizados para la reacción con las alfa-olefinas son ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido aconítico o ácido itacónico, o bien los anhídridos de estos ácidos policarboxílicos, en la medida en que sean accesibles. Se prefiere anhídrido del ácido maleico. También pueden emplearse mezclas de estos ácidos policarboxílicos y anhídridos en relaciones arbitrarias. La relación de partida de los ácidos policarboxílicos o bien anhídridos al componente educto alfa-olefina oscila entre 1:20 y 1:3, preferiblemente entre 1:10 y 1:4, de manera particularmente preferida entre 1:7 y 1:5 partes en peso. De manera correspondiente, el empleo de ácido policarboxílico o bien anhídrido, referido a la alfa-olefina, oscila entre 5 y 33% en peso, preferiblemente entre 10 y 25% en peso, de manera particularmente preferida entre 14,3 y 20% en peso.

La preparación de las ceras de copolímeros utilizadas conforme a la invención tiene lugar de manera en sí conocida mediante reacción de los componentes arriba mencionados a temperatura elevada con la adición de iniciadores formadores de radicales, orgánicos o inorgánicos. La reacción puede llevarse a cabo en presencia o en ausencia de un disolvente. Se prefiere este último procedimiento. Además, la reacción puede tener lugar en tandas de forma discontinua, p. ej. en la caldera con agitador, o bien en un reactor que funciona de manera continua.

Iniciadores orgánicos adecuados son, p. ej., peróxidos, por ejemplo hidroperóxidos de alquilo o peróxidos de dialquilo o diarilo, peróxidos de diaróilo, perésteres o compuestos azo. Se prefieren peróxidos de dialquilo, siendo especialmente preferido peróxido de di-terc.-butilo. Entra en consideración, sin embargo, también cualquier otro iniciador en la medida en que se descomponga en radicales a la temperatura de reacción elegida y que sea capaz de poner en funcionamiento la reacción. Los iniciadores pasan a emplearse en una cantidad de 0,1 a 10% en peso, preferiblemente de 0,5 a 5,0% en peso, referida a la alfa-olefina empleada.

Las temperaturas de la reacción se encuentran, cuando la reacción se lleva a cabo en ausencia de disolventes, por encima de la temperatura de fusión de la alfa-olefina, p. ej. entre 100 y 200°C, preferiblemente 120 a 180°C, de manera particularmente preferida entre 140 y 170°C.

Las ceras de copolímeros utilizadas conforme a la invención presentan las siguientes propiedades:

índices de acidez, determinados según la norma DIN 53402 utilizando etanol anhidro y xileno, entre 40 y 150 mg de KOH/g, preferiblemente entre 60 y 130 mg de KOH/g, de manera particularmente preferida entre 70 y 120 mg de KOH/g;

5 viscosidades dinámicas, medidas a 100°C, entre 50 y 5.000 mPa\*s, preferiblemente entre 100 y 3.000 mPa\*s, de manera particularmente preferida entre 200 y 2.000 mPa\*s;

puntos de goteo entre 60 y 95°C, preferiblemente entre 65 y 90°C, de manera particularmente preferida entre 70 y 80°C;

10 índices de yodo entre 0 y 30 g de yodo/100 g, preferiblemente entre 3 y 20 g de yodo/100 g, de manera particularmente preferida entre 5 y 10 g de yodo/100 g;

15 penetraciones del punzón superiores a 200 bar, preferiblemente superiores a 300 bar, de manera particularmente preferida superiores a 400 bar.

Las ceras de acuerdo con la invención pueden emplearse en todos los sistemas de pintura habituales, p. ej. pinturas con bajo/medio/alto contenido en sólidos, pinturas basadas en disolventes, pinturas diluibles en agua o acuosas y pinturas en polvo. Pueden utilizarse en forma pura o en mezcla con otras sustancias adecuadas como aditivos para pinturas. En particular, son posibles combinaciones con otras ceras apolares o polares. Entran en consideración, p. ej. ceras hidrocarbonadas, por ejemplo parafinas micro- o macro-cristalinas, parafinas de Fischer-Tropsch o ceras de polietileno o polipropileno. Éstas pueden estar también modificadas de forma polar, p. ej. mediante oxidación o de otra manera, por ejemplo mediante injerto o copolimerización con comonomeros con contenido en oxígeno. Asimismo, son posibles combinaciones con otras clases de ceras. p. ej. ceras de amidas o ceras de ésteres en una forma natural o químicamente modificada, p. ej. ceras de Montana o de carnauba. En calidad de aditivos no céreos son adecuados, p. ej., politetrafluoroetileno de bajo o alto peso molecular, ésteres de sorbitán, poliamidas, poliolefinas, poliésteres, así como sustancias inorgánicas tales como dióxido de silicio o silicatos.

30 La incorporación de las ceras o mezclas de ceras de acuerdo con la invención en la pintura tiene lugar de manera habitual a través de dispersiones de disolventes, pastas o mediante simple incorporación con agitación de polvos de cera micronizados. Este último modo de proceder es el preferido.

35 La micronización puede tener lugar mediante pulverización de la masa fundida de la cera o mediante molienda, p. ej. con ayuda de molinos de chorro de aire. A la pulverización o molienda se le puede unir eventualmente una clasificación.

Ejemplos:

40 Las viscosidades dinámicas de los productos fundidos se determinaron según la norma DIN 53019-1 a 3 con un viscosímetro de rotación, los puntos de goteo según la norma ASTM D 3954. La determinación del índice de acidez tuvo lugar según la norma DIN 53402, con la diferencia de que los disolventes tolueno y etanol utilizados se emplearon en forma anhidra con el fin de evitar una disociación hidrolítica de los grupos anhídrido. La determinación del índice de yodo tuvo lugar según la norma DIN EN 14111. La penetración del punzón como medida de la dureza se midió según el método DGF M-III 9e (véase Fiebig, Braun, Fett/Lipid 98, 1996, N° 2, 86). El análisis del tamaño de partículas en el caso de micronizados se llevó a cabo mediante difracción por láser por medio de un aparato del tipo Mastersizer 2000 (Malvern) utilizando la unidad de dispersión Scirocco 2000.

50 Preparación de las ceras de copolímeros

2.500 g de alfa-olefina C<sub>30+</sub> (mezcla de olefinas de la razón social ChevronPhillips) se fundieron bajo recubrimiento con nitrógeno en un sistema de aparatos de vidrio equipado con mecanismo agitador, termómetro interno y puente de destilación. A continuación, se dosificó la cantidad indicada en la Tabla 1 de anhídrido de ácido maleico, repartida en seis porciones iguales a intervalos de en cada caso 30 min. Dentro del mismo intervalo de tiempo se añadieron a partir de un embudo de goteo de forma continua 50 g de peróxido de di-terc.-butilo. A continuación, se dejó que continuara reaccionando durante 1 h. Después de ello se separaron por destilación en vacío (aprox. 30 mbar) porciones volátiles. Al cabo de aprox. 30 min se alivió la presión a la presión normal mediante la introducción de nitrógeno. Los datos de las ceras de copolímeros resultantes están recogidos en la Tabla 1.

Tabla 1: Ceras de copolímeros a base de alfa-olefina C<sub>30+</sub> y anhídrido del ácido maleico

Ejemplo	Cantidad de partida de anhídrido de ácido maleico <sup>1)</sup> % en peso	Índice de acidez mg de KOH/g	Viscosidad/ 100°C mPa*s	Punto de goteo °C	Penetración del punzón Bar	Índice de yodo g de yodo/100 g
1	15,0	80	329	74	510	8,2
2	18,0	93	2767	73	580	6,0

5 <sup>1)</sup> referida a alfa-olefina empleada

Ensayos técnicos de aplicación

10 Las ceras micronizadas en un molino de chorro de aire 100 AFG (Hosokawa Micron) (100% menores que 25-30 µm, valores d<sub>50</sub> entre 7,5 y 8,5 µm) se incorporaron dosificadamente con agitación, lentamente y de forma continua, en las recetas de pinturas y después se dispersaron, bajo intensa agitación, con ayuda de un disco disolvedor durante 20 minutos.

15 El coeficiente de rozamiento de deslizamiento de las películas de pintura se determinó mediante un dispositivo de ensayo Friction Peel Tester 225-1 (fabricante Thwing-Albert Instruments).

Las magnitudes transmisión, turbidez y claridad (nitidez de imagen) se determinaron con ayuda de un aparato haze-gard plus (fabricante Sheen Instruments).

20 Para la medición de la resistencia al rayado según Bosch servía una varilla de ensayo de la dureza modelo 318 (fabricante Erichsen).

25 Para los ejemplos comparativos se emplearon los siguientes productos comerciales: Crayvallac WN 1135: cera de polipropileno micronizada modificada polarmente, fabricante Cray Valley

Ceridust 9615 A: cera de amida que contiene una mezcla de ceras micronizada, Clariant International Ltd.

Ceridust 5551: cera de éster micronizada, Clariant International Ltd.

30 Ceridust 3920 F: cera de polietileno con contenido en PTFE micronizado, Clariant International Ltd.

Ceridust 3731: cera de polietileno funcionalizada con ácido, micronizada, Clariant International Ltd.

35 Ensayo en una pintura de nitrocelulosa

Receta:

	Partes en peso
Nitrocelulosa de Walsrode E 560 al 30% en isopropanol (Dow Wolff Cellulosics)	14,3
Alkyldal F 26 X (al 60% en xileno) (resina alquídica, Bayer)	16,7
Palatinol IC (ftalato de diisobutilo) (BASF)	1,5
Unimoll BB (ftalato de bencilbutilo) (Lanxess)	1,5
Acetato de butilo	11,4
Acetato de etilo	18,5
Metilisobutil-cetona	5,0
Etilglicol	3,0
Tolueno	12,0
Xileno	12,6
Baysilone OL 17 (al 1% en xileno) (Bayer)	3,5

Resultados:

Ejemplo N°	Aditivo de cera	Cantidad añadida % en peso	Grado de brillo (ángulo 60°)	Transmisión %	Turbidez %	Claridad %	Coef. de rozamiento de deslizamiento	Resistencia al rayado según Bosch N
Ref.	Sin cera	-	152	91	1	100	0,74	0,1
1	del Ej. 1	2	31	90	45	57	0,50	0,8
2	del Ej. 1	4	14	90	72	29	0,46	0,4
3	del Ej. 2	2	29	90	43	58	0,51	0,9
4	del Ej. 2	4	12	91	70	29	0,44	0,5
C1	Crayvallac WN 1135	2	29	90	44	58	0,58	0,7
C2	Crayvallac WN 1135	4	13	90	70	28	0,54	0,2
C3	Ceridust 9615 A	2	29	90	44	59	0,54	0,5
C4	Ceridust 9615 A	4	13	89	70	29	0,49	0,3

5

La incorporación por dispersión de las ceras de acuerdo con la invención en la pintura tuvo lugar claramente de forma más rápida que la de los productos comparativos.

Ensayo en una pintura de PUR de 2 componentes

10

Receta:

Componente 1	Partes en peso
Desmophen 1300 / al 75% en xileno (Bayer)	32,0
Nitrocelulosa de Walsrode E 510 en ESO al 20% (Dow Wolff Cellulosics)	1,5
Acronal 4 L al 10% en acetato de etilo (BASF)	0,2
Baysilone OL 17 al 10% en xileno (Bayer)	0,2
Acetato de etilo	10,4
Acetato de butilo	11,0
Acetato de metoxipropilo	10,8
Xileno	8,9
Suma	75,0

Componente 2	Partes en peso
Desmodur IL (Bayer)	14,2
Desmodur L 75 (Bayer)	9,4
Xileno	1,4
Suma	25,0

15

Resultados:

Ejemplo N°	Aditivo de cera	Cantidad añadida % en peso	Grado de brillo (ángulo 60°)	Transmisión %	Turbidez %	Claridad %	Coef. de rozamiento de deslizamiento	Resistencia al rayado según Bosch N
Ref.	Sin cera	-	159	91	0	100	0,68	0,1
5	del Ej. 1	2	61	90	18	68	0,37	0,4
6	del Ej. 1	4	28	90	39	51	0,35	0,8
C5	Crayvallac WN 1135	2	72	90	13	72	0,38	0,2
C6	Crayvallac WN 1135	4	36	90	30	48	0,36	0,7
C7	Ceridust 9615 A	2	73	90	12	73	0,41	0,2
C8	Ceridust 9615 A	4	39	90	26	51	0,38	0,5
C9	Ceridust 5551	2	62	90	18	69	0,48	0,6
C10	Ceridust 5551	4	26	89	40	42	0,49	0,6
C11	Ceridust 3920 F	2	76	90	12	74	0,40	0,3
C12	Ceridust 3920 F	4	42	90	26	54	0,38	0,6

- 5 La incorporación por dispersión de la cera de acuerdo con la invención en la pintura tuvo lugar claramente de forma más rápida que la de los productos comparativos.

Ensayo en una pintura acrílica acuosa

Receta:

10

	Partes en peso
Viacryl VSC 6295w/45WA (Solutia)	88,5
Butilglicol	3,8
Etildiglicol	2,0
Agua desmineralizada	4,0
Coatex BR 100 (Coatex)	0,4
Surfynol DF 110 (Biesterfeld Spezialchemie)	0,5
BYK 348 (Byk-Chemie)	0,2
BYK 347 (Byk-Chemie)	0,2
BYK 380 N (Byk-Chemie)	0,4

## ES 2 430 465 T3

Resultados:

Ejemplo N°	Aditivo de cera	Cantidad añadida % en peso	Grado de brillo (ángulo 60°)	Transmisión %	Turbidez %	Claridad %	Coef. de rozamiento de deslizamiento	Resistencia al rayado según Bosch N
Ref.	Sin cera	-	153	91	0	100	0,56	0,1
7	del Ej. 1	2	60	90	21	66	0,37	0,6
8	del Ej. 1	4	31	90	39	45	0,37	0,3
C13	Crayvallac WN 1135	2	65	90	22	72	0,36	0,6
C14	Crayvallac WN 1135	4	35	90	38	52	0,36	0,5
C15	Ceridust 9615 A	2	70	90	22	75	0,35	0,5
C16	Ceridust 9615 A	4	37	90	40	55	0,34	0,3
C17	Ceridust 3731	2	53	91	23	74	0,38	0,4
C18	Ceridust 3731	4	27	90	42	55	0,37	0,8

- 5 La incorporación por dispersión de la cera de acuerdo con la invención en la pintura tuvo lugar claramente de forma más rápida que la de los productos comparativos.

Ensayo en una pintura de UV acuosa

Receta:

10

	Partes en peso
Bayhydrol UV VP LS 2282 (Bayer)	60,0
Dehydran 1293 (Cognis)	0,80
Irgacure 500 (Ciba)	0,50
BYK 348 (Byk-Chemie)	0,50
Agua	36,8
SchwegoPUR 8050 (Schwegmann)	0,90

Resultados:

Ejemplo N°	Aditivo de cera	Cantidad añadida % en peso	Grado de brillo (ángulo 60°)	Transmisión %	Turbidez %	Claridad %	Coef. de rozamiento de deslizamiento	Resistencia al rayado según Bosch N
Ref.	Sin cera	-	152	91	1	99	0,83	0,1
9	del Ej. 1	2	52	90	20	57	0,49	0,7
10	del Ej. 1	4	22	90	46	32	0,4	1,1
C19	Crayvallac WN 1135	2	58	90	22	65	0,48	0,5
C20	Crayvallac WN 1135	4	26	90	43	38	0,43	1,2
C21	Ceridust 9615 A	2	68	90	19	68	0,52	0,6
C22	Ceridust 9615 A	4	31	90	39	43	0,42	0,9



La incorporación por dispersión de la cera de acuerdo con la invención en la pintura tuvo lugar claramente de forma más rápida que la de los productos comparativos.

## REIVINDICACIONES

- 1.- Ceras de copolímeros finamente divididas, preparadas mediante  
5 a) reacción de hidrocarburos olefínicos de cadena larga en un intervalo de longitudes de la cadena mayor que o igual a 28 átomos de C con ácidos policarboxílicos insaturados o sus anhídridos en presencia de al menos un iniciador de los radicales, y  
b) subsiguiente micronización mediante molienda o pulverización,  
caracterizadas por que las partículas de las ceras de copolímeros molidas o pulverizadas son menores que 50  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menores que 40  $\mu\text{m}$ , de manera particularmente preferida menores que 30  $\mu\text{m}$ .
- 10 2.- Ceras de copolímeros finamente divididas según la reivindicación 1, en donde el 98 al 99,5% de las partículas, en particular el 99,5 al 100% de las partículas es menor que 50  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menor que 40  $\mu\text{m}$ , de manera particularmente preferida menor que 30  $\mu\text{m}$ .
- 15 3.- Ceras de copolímeros finamente divididas según la reivindicación 1 y/o 2, caracterizadas por un valor mediano  $d_{50}$  de la distribución del tamaño de partículas por debajo de 15  $\mu\text{m}$ , preferiblemente por debajo de 12  $\mu\text{m}$ , de manera particularmente preferida por debajo de 10  $\mu\text{m}$ .
- 20 4.- Uso de ceras de copolímeros según una de las reivindicaciones 1 a 3 como aditivos para pinturas, en donde las ceras de copolímeros se preparan mediante reacción de hidrocarburos olefínicos de cadena larga en un intervalo de longitudes de la cadena mayor que o igual a 28 átomos de C con ácidos policarboxílicos insaturados o sus anhídridos en presencia de al menos un iniciador de los radicales.
- 25 5.- Uso de ceras de copolímeros según la reivindicación 4, caracterizado por que éstas presentan índices de acidez entre 40 y 150 mg de KOH/g, preferiblemente entre 60 y 130 mg de KOH/g, de manera particularmente preferida entre 70 y 120 mg de KOH/g, determinados según la norma DIN 53402 utilizando etanol anhidro y tolueno.
- 30 6.- Uso de ceras de copolímeros según la reivindicación 4 y/o 5, caracterizado por que éstas presentan viscosidades dinámicas, medidas a 100°C, entre 50 y 5.000 mPa\*s, preferiblemente entre 100 y 3.000 mPa\*s, de manera particularmente preferida entre 200 y 2.000 mPa\*s.
- 35 7.- Uso de ceras de copolímeros según al menos una de las reivindicaciones 4 a 6 precedentes, caracterizado por que éstas presentan puntos de goteo entre 60 y 95°C, preferiblemente entre 65 y 90°C, de manera particularmente preferida entre 70 y 80°C.
- 40 8.- Uso de ceras de copolímeros según al menos una de las reivindicaciones 4 a 7 precedentes, caracterizado por que éstas presentan índices de yodo entre 0 y 30 g de yodo/100 g, preferiblemente entre 3 y 20 g de yodo/100 g, de manera particularmente preferida entre 5 y 10 g de yodo/100 g.
- 45 9.- Uso de ceras de copolímeros según al menos una de las reivindicaciones 4 a 8 precedentes, caracterizado por que éstas presentan penetraciones del punzón mayores que 200 bar, preferiblemente mayores que 300 bar, de manera particularmente preferida mayores que 400 bar.
- 50 10.- Uso de ceras de copolímeros según al menos una de las reivindicaciones 4 a 9 precedentes, en donde las ceras de copolímeros se obtienen mediante reacción de hidrocarburos olefínicos de cadena larga en el intervalo de longitudes de la cadena mayor que o igual a 28 átomos de C con anhídrido del ácido maleico.
- 55 11.- Uso de ceras de copolímeros según al menos una de las reivindicaciones 4 a 10 precedentes, en donde las ceras de copolímeros se obtienen mediante reacción de hidrocarburos olefínicos de cadena larga en el intervalo de longitudes de la cadena mayor que o igual a 28 átomos de C con anhídrido de ácido maleico en la relación ponderal 1:20 a 1:3.
- 12.- Uso de ceras de copolímeros según al menos una de las reivindicaciones 4 a 11 precedentes, caracterizado por que se emplean en forma de dispersiones, pastas o micronizados.
- 13.- Uso de ceras de copolímeros según al menos una de las reivindicaciones 4 a 12 precedentes, en donde las partículas de los micronizados son menores que 50  $\mu\text{m}$ , preferiblemente menores que 40  $\mu\text{m}$ , de manera particularmente preferida menores que 30  $\mu\text{m}$ , y los valores medianos  $d_{50}$  de la distribución del tamaño de

partículas se encuentran por debajo de 15  $\mu\text{m}$ , preferiblemente por debajo de 12  $\mu\text{m}$ , de manera particularmente preferida por debajo de 10  $\mu\text{m}$ .

- 5 14.- Uso de ceras de copolímeros según al menos una de las reivindicaciones 4 a 13 precedentes, en donde las ceras de copolímeros o mezclas de las ceras de copolímeros se incorporan en la pintura a través de dispersiones de disolventes, pastas o mediante agitación.