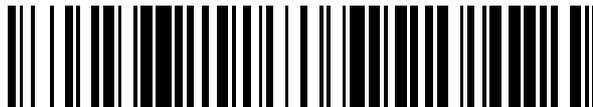


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 400**

51 Int. Cl.:

C09D 133/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2005 E 05762125 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013 EP 1776431**

54 Título: **Revestimientos y pinturas de bajo VOC**

30 Prioridad:

03.08.2004 GB 0417278
22.09.2004 GB 0421067

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.12.2013

73 Titular/es:

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
VELPERWEG 76
6824 BM ARNHEM, NL

72 Inventor/es:

SARKAR, MANISH;
OSBORN, BARRY;
CHARRETON, THOMAS y
SILGRAM, HELEN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 436 400 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

Revestimientos y pinturas de bajo VOC

5 La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento que tienen bajas emisiones y, en particular, pinturas con bajas emisiones de disolvente. La invención concierne en particular a composiciones de revestimiento de base acuosa, especialmente pinturas de base acuosa, aunque es igualmente aplicable a revestimientos transparentes tales como barnices y a ciertas composiciones adhesivas. La invención se refiere además a polímeros que se pueden usar como aglutinante en tales revestimientos.

10 Las composiciones de revestimiento, incluidas pinturas, típicamente comprenden un medio vehículo líquido y un polímero aglutinante que forma película junto con otros componentes tales como aditivos, incluidos espesantes y pinturas coloreadas, obviamente, pigmentos. El vehículo líquido puede comprender agua o disolvente orgánico, o una mezcla de ambos. El polímero aglutinante puede estar en forma de una dispersión en el líquido vehículo, por lo que el polímero está en forma de partículas, o puede estar disuelto en el líquido vehículo y ser una solución.

15 Las pinturas acuosas o pinturas de base acuosa, lo que significa pinturas en las que el líquido vehículo comprende más de 50 en peso de agua (siendo el resto líquido orgánico), usualmente se formulan usando polímeros aglutinantes en dispersión, también conocidos como redes. Con frecuencia tales pinturas se denominan pinturas de emulsión. Entre los ejemplos de tales pinturas figuran las emulsiones mates y sedosas. A diferencia, las pinturas de base disolvente normalmente se formulan usando polímeros disueltos en líquido orgánico. Entre los ejemplos de tales pinturas figuran pinturas de brillo.

Más adelante se da en esta memoria una descripción de los tipos de polímero aglutinante.

20 Las composiciones de revestimiento deben satisfacer ciertos requerimientos. Por ejemplo, tres requerimientos importantes que se deben satisfacer es que deben aplicarse fácilmente para producir revestimientos uniformes del espesor deseado y que una vez aplicadas, los revestimientos sequen y endurezcan rápidamente produciendo el acabado requerido.

25 Típicamente, las pinturas y las composiciones de revestimiento se aplican a temperatura ambiente que, dependiendo de las condiciones locales, puede variar de aproximadamente 3°C a aproximadamente 40°C. Es importante que los revestimientos sequen y endurezcan formando una capa dura y que lo hagan tan rápidamente como sea posible. Por ejemplo, cuando se están fabricando paneles y puertas, es inconveniente que, después de haberse pintado o revestido tales artículos, se hayan de mantener durante períodos de tiempo prolongados para que la pintura o el revestimiento sequen y endurezcan antes de almacenarlos y/o transportarlos. Es igualmente importante cuando se pinta en el medio doméstico que endurezcan rápidamente, puesto que ello minimiza un daño a la pintura resultante de un contacto accidental por los ocupantes.

35 Usualmente, con el fin de formar buenas películas continuas cuando se usan pinturas de emulsión acuosas formuladas usando redes, es importante que el polímero aglutinante formador de película tenga una temperatura de transición vítrea Fox (también conocida como Tg) baja, que es la temperatura ambiente o inferior a la que se aplica el revestimiento o la pintura. Usualmente esto asegura que la temperatura mínima a la que el aglutinante forma una película (también conocida como MFFT) está también por debajo de esta temperatura. Sin embargo, para producir un revestimiento duro, no pegajoso, del aglutinante, después de su aplicación y secado, debe tener una Tg que es la temperatura ambiente o de servicio o más alta.

40 Composiciones de revestimiento acuosas conocidas basadas en aglutinantes de polímero en dispersión logran lo justamente indicado usando un polímero aglutinante duro en el que la Tg del mencionado aglutinante es superior a la temperatura ambiente, en combinación con disolventes coalescentes/plastificantes. El efecto del disolvente es reducir la Tg y MFFT del polímero aglutinante y por ello el revestimiento por debajo de la temperatura ambiente. Una vez aplicado al sustrato, la dureza final del revestimiento sólido aumenta a una temperatura por encima de la ambiente por pérdida del disolvente y/o el plastificante. Esto ocurre naturalmente a medida que seca el revestimiento, o se puede acelerar aumentando la temperatura o intensificando la corriente de aire.

45 Se pueden formular revestimientos acuosos conocidos usando polímeros aglutinantes que son capaces de autooxidación. Esto causa que se formen reticulaciones entre las cadenas de polímero cuando el revestimiento líquido se expone al aire, en particular a oxígeno, lo que a su vez aumenta la Tg y así la dureza del revestimiento secado después de la aplicación.

50 Ambos métodos tienen los inconvenientes de que la pérdida de disolvente y/o plastificante durante el secado da por resultado que se emitan a la atmósfera compuestos orgánicos volátiles (VOC) no deseados. Además, la transición desde la Tg baja durante la aplicación, sea por simple pérdida del líquido vehículo o por autooxidación, a

la Tg más alta requerida del revestimiento final secado, puede requerir un tiempo considerable durante el cual la pintura sobre la superficie revestida está pegajosa y no se puede tocar ni usar.

El reto presente al que se enfrentan quienes formulan las pinturas es el de formular revestimientos y pinturas con bajos componentes volátiles, o sin tales componentes, y también los criterios en cuanto a facilidad de aplicación, secado rápido y dureza mejorada.

Las pinturas acuosas conocidas contienen uno o varios polímeros aglutinantes formadores de película. A medida que un revestimiento de pintura líquida se seca sobre una superficie, el polímero aglutinante formador de película actúa formando una película (esto es, un revestimiento secado) que se une a la superficie y también une todos los componentes no volátiles de la pintura, incluidos en particular cualesquier opacificantes, pigmentos y extensores presentes. Hay disponibles una amplia variedad de polímeros aglutinantes convencionales formadores de película, pero los muy comúnmente usados en pinturas acuosas para arquitectura son de tres tipos amplios obtenidas a partir de monómeros monoetilénicamente insaturados, conocidos coloquialmente como los "acrílicos", los "vinílicos" y los "estirénicos". Los acrílicos usualmente son copolímeros de como mínimo dos ésteres alquídicos de uno o varios ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados (por ejemplo, copolímero de metacrilato de metilo-acrilato de butilo), mientras que los vinílicos comprenden copolímeros de un éster monovinílico de un ácido carboxílico saturado y al menos uno de entre un monómero acrílico o un éster monovinílico diferente. Los estirénicos son copolímeros que contienen estireno (o un monómero aromático de monovinilo similar) junto con un monómero copolimerizable que usualmente es un acrílico.

Tales copolímeros en solución o dispersión, útiles como polímeros aglutinantes que forman película, sean de base disolvente o de base acuosa, se pueden producir por procedimientos de polimerización en solución o de polimerización en emulsión, respectivamente, bien conocidos.

Como se ha mencionado antes, las partículas del polímero aglutinante preferiblemente deben coalescer formando una película sustancialmente continua con el fin de que el revestimiento secado tenga las propiedades necesarias para proteger el sustrato. La coalescencia se puede mejorar añadiendo a la formulación de pintura disolventes orgánicos denominados "disolventes coalescentes", y son típicos disolventes orgánicos de esta clase etilenglicol, propilenglicol, alcohol bencílico y el disolvente de propiedad protegida "Texanol", que es isobutirato de trimetilpentanodiol.

Con el fin de producir revestimientos y pinturas que son menos lesivos al medio ambiente la industria de revestimientos ha desarrollado el uso de dispersiones alquídicas acuosas, que ayudan a reducir las emisiones de VOC. La tecnología utiliza productos alquídicos de bajo peso molecular que se dispersan, usando tensioactivos, en agua y, aunque esta tecnología se usa crecientemente en revestimientos decorativos de baja emisión, el tiempo requerido para que el revestimiento seque y endurezca es demasiado largo y la dureza de los revestimientos es mala.

Las resinas alquídicas se hacen por polimerización con condensación de alcoholes dihidroxílicos o polihidroxílicos, ácidos polibásicos y un glicérido de aceite secante o ácido. Típicamente, el glicérido de aceite secante se convierte en monoglicérido, que luego reacciona con un ácido o anhídrido de ácido creando una resina alquídica. Cuando tales resinas se aplican como revestimientos, los esqueletos del polímero reticulan por autooxidación. La presencia de cantidades traza de ciertas sales metálicas tales como nafenato de cobalto se puede usar para catalizar con el fin de acelerar el proceso de autooxidación.

La solicitud de patente europea 1044993 proporciona una dispersión acuosa que se puede usar en una composición de revestimiento basada en agua que está exenta de agentes coalescentes volátiles y que puede curar y endurecer por autooxidación en condiciones ambientales formando un revestimiento protector continuo.

La dispersión acuosa de EP 1044993 incluye un polímero que es un producto de polimerización de monómeros vinílicos, en la que de aproximadamente 5% a aproximadamente 90% en peso de los monómeros vinílicos se seleccionan entre coésteres de un ácido de aceite secante y ácido carboxílico alfa, beta-insaturado y de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 50% en peso, en relación al peso del copolímero, de un éster hidrófobo o éster parcial de un ácido de aceite secante y un poliol. De 1 a 80% de las moléculas del copolímero tienen un peso molecular de 300-3000 y la dispersión del copolímero tiene un contenido de gel de menos de 75%. Sin embargo, el uso del coéster de aceite secante puede ablandar el revestimiento y también puede ralentizar el curado por autooxidación, como se muestra en los Ejemplos de EP 1044993, que demuestran que los sistemas de EP1044993 no tienen la capacidad de producir películas duras después de aplicación y secado incluso después de períodos de tiempo prolongados.

El documento EP 1044993 se refiere a la patente U.S. 5.750.751 que describe la copolimerización de monómeros vinílicos con coésteres de glicol de ácidos de aceite secante y ácidos carboxílicos polimerizables alfa, beta

insaturados usando polimerización en emulsión acuosa. Los coésteres de glicol de ácidos de aceite secante y ácidos carboxílicos polimerizables alfa, beta insaturados, que tienen un grupo funcional acrilato y funcionalidades de aceite secante, se ha indicado que son significativamente más reactivos que las primitivas resinas alquídicas. De acuerdo con la patente U.S. 5.750.751, los copolímeros que describe no presentaban problemas de incompatibilidad, formaban películas transparentes continuas y experimentaban curado autooxidante en presencia de catalizadores de secado. Sin embargo, con el fin de obtener películas transparentes continuas, la composición de revestimiento ilustrada en la patente U.S. 5.750.751 contenía 10% en peso de la emulsión total o un contenido de 18% en peso de la resina no volátil, del disolvente coalescente volátil, 2-butoxi-etanol.

Consecuentemente, sigue habiendo necesidad de revestimientos que combinen una buena dureza temprana y final con emisiones bajas de disolvente y de polímeros que se puedan usar en tales revestimientos.

Por tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar composiciones de revestimiento o pintura que se puedan aplicar a partir de sistemas acuosos, incluidos sistemas exentos de disolvente orgánico y/o agentes de coalescencia para producir películas de dureza comparable a las de sistemas basados en disolvente y que tienen un tiempo de secado reducido en comparación con sistemas acuosos existentes. Aunque la invención proporciona sistemas de revestimiento útiles exentos de disolvente orgánico, se contempla que los técnicos de formulación pueden desear incluir diluyentes y/o plastificantes para aplicaciones específicas,

La presente invención proporciona una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1

En una realización, la invención proporciona una dispersión de acuerdo con la reivindicación 13, siendo el copolímero preferiblemente autooxidable. Aún más preferiblemente, el copolímero es lo definido en las reivindicaciones 14 a 23.

El término microgel significa que el copolímero es insoluble en tetrahidrofurano a 25°C cuando se usan 30 ml de tetrahidrofurano por 2 gramos de la composición. Estos microgeles pueden tener un peso molecular tan alto que no pasarán a través de una columna de cromatografía de penetración de gel; los copolímeros también tienen una Tg Fox máxima calculada de 8°C, preferiblemente una Tg Fox máxima calculada de 5°C. También se prefiere que los microgeles que contienen copolímeros tengan una Tg Fox calculada no inferior a -10°C, preferiblemente no inferior a -5°C. Se prefiere que la composición de la presente invención contenga como mínimo 25% de microgel, preferiblemente como mínimo 45%, más preferiblemente como mínimo 55% y, muy preferiblemente como mínimo 75% y hasta 95% de microgel. Los microgeles se forman por reticulación durante la reacción de polimerización usada para producir el aglutinante. Pero retienen suficiente insaturación residual para una posterior reticulación por autooxidación después de la aplicación del revestimiento.

Otro aspecto beneficioso de la presente invención es que las partículas de microgel de la dispersión son particularmente pequeñas en comparación con el tamaño de partícula de los polímeros aglutinantes adecuados usados en los revestimientos. El tamaño medio de partícula puede ser de hasta 1000 nanómetros de diámetro, preferiblemente de 10 a 1000, más preferiblemente de 20 a 750, aún más preferiblemente de 20 a 500, todavía más preferiblemente de 20 a 250 y, muy preferiblemente, de 100 a 150 nanómetros. Las dispersiones que comprenden partículas inferiores a 20 nanómetros pueden aparecer como transparentes y a veces se denominan soluciones. El tamaño de partícula se mide usando un dispositivo Malvern Mastersize 2000.

Los inventores han encontrado que el uso de aglutinantes de partícula menor da por resultado la formación de película mejorada acaso debido a una interacción interpartículas intensificada, y también imparte un brillo mejorado al revestimiento quizás debido a la tendencia reducida de las partículas a dispersar la luz.

Procedimiento del contenido de gel

Se pesaron con precisión aproximadamente 2 gramos de látex en un tubo de plástico de centrifugadora de 33 ml que luego se relleno con 30 ml de tetrahidrofurano y se tapó. El látex se disolvió agitando la mezcla durante media hora a temperatura ambiente en una agitadora. La centrifugación durante 2 horas a 35.000 g permitió que el gel sedimentara en el fondo del tubo. El líquido transparente se separó luego de la mezcla sólido/gel, que luego se secó en un horno primeramente a 500°C durante 4 horas y seguidamente durante otra hora a 110°C y a continuación se pesó.

El porcentaje de contenido de gel en la fracción no volátil de gel se define como sigue:

$(\text{peso de gel} / \text{peso NV de muestra}) \times 100$ (NV = no volátil).

Los inventores encontraron que el uso de estos copolímeros como aglutinantes proporciona revestimientos decorativos autooxidables que secan al aire rápidamente y endurecen prontamente dando revestimientos duros, tenaces, duraderos que requieren poco o ningún disolvente coalescente orgánico volátil, o plastificante de bajo

5 peso molecular, y que dan una resistencia al desgaste excelente incluso a alta concentración en volumen de pigmento, PVC y que mejora con el curado durante el almacenaje. Los sistemas de revestimiento preferidos basados en estos copolímeros contienen menos de 10% en peso de disolvente orgánico, preferiblemente menos de 5% en peso y, muy preferiblemente, 0%. Se prefieren niveles bajos dado que ello minimiza emisiones y olores desagradables, especialmente en espacios cerrados. El rápido endurecimiento alcanzado con estos revestimientos se cree que es debido a la reticulación parcial que se produce dentro de las partículas de polímero durante la polimerización y la reticulación de la instauración residual del copolímero por autooxidación después de la aplicación y exposición al aire. El rápido desarrollo de la dureza del revestimiento se cree que es debido al hecho de que antes de la aplicación del revestimiento se ha producido algo de reticulación.

10 En otra realización preferida, el componente de aceite secante de ácido graso insaturado usado en la producción del copolímero aglutinante de la presente invención contiene un resto de ácido graso autooxidable y puede ser el diéster formado haciendo reaccionar el ácido graso insaturado con el grupo oxirano de un monómero etilénicamente insaturado tal como acrilato o metacrilato de glicidilo. Tal reacción produce un monómero copolimerizable autooxidable de hidroxipropilendiéster que comprende un resto de ácido graso insaturado de
15 cadena larga unido a un éster de ácido carboxílico insaturado por un grupo hidroxipropileno divalente. La insaturación del éster de ácido carboxílico insaturado está disponible luego para copolimerización con los otros monómeros para formar un esqueleto de la macromolécula, mientras que la insaturación de los derivados salientes de ácido graso de cadena larga hace autooxidable la molécula de polímero. Preferiblemente, el componente aceite secante de ácido graso insaturado se almacena a baja temperatura para mejorar su estabilidad al almacenamiento.

20 El ácido graso de cadena larga insaturado preferiblemente es un ácido insaturado de aceite secante tal como las grasas y aceites usados en la industria de pinturas y revestimientos. Las grasas y los aceites normalmente usados en la industria de pinturas son de origen vegetal y animal. Consisten principalmente en ésteres de glicerol mezclados de ácidos monocarboxílicos lineales de cadena larga denominados ácidos grasos y varios componentes no glicéricos,
25

En la industria de las pinturas, los aceites se clasifican en cuatro clases diferentes, a saber, aceites secantes, aceites semisecantes, aceites no secantes y aceites químicamente modificados. El solicitante prefiere usar los aceites secantes tales como aceite de semilla de linaza, aceite de atún, aceite de oiticica, etc., aunque también se pueden usar los aceites semisecantes tales como aceite de haba de soja, aceite de semilla de girasol y aceite de semilla de tabaco. El material preferido es el "ácido graso de aceite de talol" y en particular los ácidos grasos refinados de aceite de talol que contienen menos de 4% de ácidos rosínicos.
30

Las propiedades de un aceite dependen mucho del tipo y la proporción de los ácidos grasos que componen los diversos triglicéridos. Los ácidos grasos que se presentan en los aceites naturales (como glicérido) son aceites líquidos o sólidos con bajos puntos de fusión. Son incoloros cuando son puros y pueden dividirse en ácidos grasos saturados e insaturados. Los más corrientemente presentes son los siguientes:
35

Saturados:

Ácido láurico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$

Ácido mirístico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$

Ácido palmítico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$

40 Ácido esteárico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$

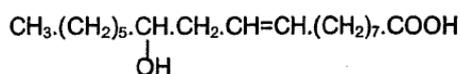
Insaturados:

Ácido oleico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Ácido linoleico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Ácido linolénico $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

45 Ácido eleosteárico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$



Ácido ricinoleico

Para autooxidarse o secar al aire, un aceite preferiblemente contiene como mínimo 40%, preferiblemente como

- mínimo 50% de un ácido graso que contiene dos dobles enlaces; se obtienen mejores propiedades de secado con aceites que contienen una proporción alta de los ácidos grasos que contienen tres dobles enlaces, en particular si son conjugados. Por tanto, los aceites tales como el aceite de coco que principalmente están constituidos por ácidos saturados son no secantes; el aceite de soja que principalmente está constituido por ácido insaturado
- 5 linoleico (2 dobles enlaces) es semisecante; el aceite de linaza que consiste en gran parte en ácido linolénico, insaturado (3 dobles enlaces) tiene buenas propiedades de secado al aire.
- Aceites tales como el aceite de linaza, con un alto contenido de ácidos insaturados que tienen 3 dobles enlaces polimerizan rápidamente.
- Los ácidos preferidos son los ácidos de aceite secante o semisecante insaturados tales como los de oleostearilo, linoleoilo, linolenoilo, oleoilo, araquidonoilo como entidades individuales, o en combinaciones naturales que resultan del procesamiento de aceite de linaza, aceite de atún, aceite de soja, aceite de caballa, aceite de talol, aceite de ricino deshidratado y similares. En los sistemas preferidos de la presente invención, la cantidad de ácido de aceite secante que se hace reaccionar para producir el compuesto copolimerizables debe ser como mínimo de 5% y los inventores prefieren usar una cantidad entre 10% y 40%.
- 10 Se pueden usar otros monómeros multiinsaturados así como los ácidos grasos de aceites secantes insaturados. Por ejemplo, se pueden usar metacrilato de alilo o divinilbenceno. Sin embargo, no pueden reemplazar completamente el ácido graso puesto que, aunque tales monómeros producen partículas geladas, no son capaces de autooxidación.
- Una técnica muy preferida para introducir los restos autooxidables implica tomar un compuesto o monómero copolimerizable que contiene un resto de ácido graso insaturado de cadena larga y copolimerizarlo con otro monómero usado en la producción de las macromoléculas. Preferiblemente, el compuesto copolimerizable que contiene el resto de ácido graso comprendería de 5 a 50% en peso (y especialmente de 10 a 40% en peso) de los monómeros que se polimerizan para crear el polímero aglutinante.
- 20 Los solicitantes prefieren que el componente de aceite secante de ácido graso insaturado que contiene el resto de ácido graso insaturado de cadena larga se copolimerice con un monómero acrílico formando el aglutinante usado en la presente invención. Entre los ejemplos de monómeros acrílicos que se pueden usar para producir los polímeros usados en esta invención figuran ésteres del ácido acrílico o metacrílico tales como metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de decilo, metacrilato de decilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo y metacrilato de hidroxipropilo. Entre los ejemplos de otros monómeros copolimerizables que se pueden usar figuran alquenos tales como etileno y propileno; y ácidos carboxílicos polimerizables tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico. Entre los ejemplos de otros monómeros copolimerizables adecuados figuran monómeros de vinilo tales como acrilonitrilo; dienos tales como 1,2-butadieno, 1,3-butadieno y cloropreno; 1,3,5-hexatrieno; monómeros
- 25 estirénicos tales como estireno, alfa-metilestireno, viniltolueno; ésteres carboxilato de vinilo tales como acetato de vinilo; versatato de vinilo; haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, etc. Entre los monómeros vinílicos preferidos figuran ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico de alcoholes alifáticos o aromáticos, estireno, estireno sustituido, acetato de vinilo y otros ésteres carboxilato de vinilo. Entre otros monómeros que se pueden usar figuran α -olefinas tales como etileno, propileno o buteno-1 y estireno o sus homólogos. El estireno copolimerizado y sus homólogos tienen la ventaja adicional de ser suficientemente activos en la generación de radicales libres y el acoplamiento a los mismos y, por tanto, promueven el proceso de autooxidación que a su vez acelera la aparición de resistencia al agua.
- 30 Como otra realización de la presente invención, los copolímeros autooxidables derivan de y contienen monómeros alfa, beta insaturados que contienen amida, preferiblemente hasta 6% de estos monómeros. Se ha encontrado esto para mejorar más tanto el logro temprano de dureza, por ejemplo, en un día, como las propiedades de dispersiones. Entre los ejemplos de monómeros insaturados que contienen tales amidas figuran acrilamida, metacrilamida y alcoxiamidas, y metacrilamidas tales como una butoxilmetacrilamida. Los solicitantes prefieren usar como mínimo 2% en peso, en relación al peso total de monómeros insaturados, en particular de 4 a 6% del tal amida insaturada.
- 35 Los copolímeros de esta invención típicamente se preparan por polimerización en emulsión por radicales libres, preferiblemente a baja temperatura con los monómeros preferiblemente emulsionados. Una preemulsión de los monómeros se prepara preferiblemente en una solución acuosa que contiene tensioactivos y preferiblemente un agente reductor, y una especie que cambia reversiblemente el estado de oxidación. En la preemulsión se puede incluir un agente de transferencia de cadena o regulador para controlar el contenido de gel. Antes de introducir en el sistema un iniciador de radicales libres para iniciar la polimerización, preferiblemente se homogeneiza la
- 40
- 45
- 50
- 55

preemulsión y preferiblemente se desplaza oxígeno del sistema de polimerización con un gas inerte.

La cantidad y el tipo de tensioactivos usados en la preparación de los copolímeros de esta invención no se cree que sean particularmente críticos. Sin embargo, preferiblemente se usan cantidades mínimas con el fin de reducir cualesquier efectos adversos sobre las propiedades de la película secada, tal como la resistencia al agua. Entre los tensioactivos adecuados figuran aniónicos, no iónicos y combinaciones de los mismos. Entre los ejemplos de tensioactivos aniónicos figuran sales de ácido rosínico graso y ácidos nafténicos, productos de condensación de ácido naftalenosulfónico y formaldehído de bajo peso molecular, polímeros y copolímeros carboxílicos de apropiado balance hidrófilo-lipófilo, sulfatos alcalinos o de alquilamonio, ácidos alquilsulfónicos, ácidos alquilfosfónicos, ácidos grasos, sulfatos y fosfatos de alquilfenol oxietilado. Entre los ejemplos de emulsivos no iónicos figuran alquilfenoles etoxilados, alcoholes de alquilo polioxiotilenados, condensados de aminapoliol, aductos polietoxi modificados, ésteres de ácido carboxílico de cadena larga, éter alquil arilo terminado modificado y alcoholes de alquilpoliéter. La cantidad de tensioactivo usada típicamente es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso en relación al peso total de todos los monómeros.

Se usa un sistema de iniciación redox en el que los iniciadores están acoplados con un agente reductor adecuado y un compuesto que cambia reversiblemente el estado de oxidación. Entre los ejemplos de agentes reductores figuran azúcares reductores, formaldehídosulfoxilato sódico y varias aminas. Entre los compuestos adecuados que cambian el estado de oxidación figuran diversos iones metálicos y sus complejos, siendo ejemplos comunes los iones férricos y ferrosos complejados con etilendiaminatetraacetato (EDTA), Otro ejemplo de un complejo férrico adecuado que cambia reversiblemente el estado de oxidación es ferroceno. Los agentes reductores se emplean típicamente a un nivel de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10% en peso en relación al peso total de todos los monómeros. La especie que cambia reversiblemente el estado de oxidación típicamente está presente en una cantidad de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 1,5% en peso en relación al peso total de todos los monómeros. El uso de cantidades mayores de iniciador puede dar por resultado una conversión menor, prefiriendo los solicitantes usar de 0,15 a 0,5% de alimentación con la carga al reactor junto con 0,4 a 1%, preferiblemente de 0,5 a 0,7% del agente reductor.

Los agentes de transferencia de cadena o reguladores de cadena se pueden emplear en una cantidad de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 5,0% en peso en relación al peso total de todos los monómeros. Un agente regulador de cadena o de transferencia de cadena es un agente que restringe el peso molecular cuando está presente en una pequeña cantidad durante la polimerización con el fin de controlar el contenido de gel. Típicamente, entre los agentes de transferencia de cadena figuran alquiltioles tales como n-dodeciltiol y t-octiltiol. También son útiles ciertos compuestos de halógeno, tales como tetrabromuro de carbono. Los agentes de transferencia de cadena no detienen la polimerización, terminan una cadena mientras que empieza una nueva cadena que crece.

La temperatura preferida a la que se realiza la polimerización depende de los monómeros seleccionados. Sin embargo, la polimerización en miniemulsión preferiblemente se realiza a temperaturas por debajo de 80°C, típicamente de aproximadamente 5°C a aproximadamente 45°C típicamente a aproximadamente 40°C y, muy preferiblemente, de aproximadamente 30°C a aproximadamente 35°C. Los inventores han encontrado que, si se usan temperaturas más altas, se puede reducir la conversión debido a la rotura de las cadenas en el componente aceite secante de ácido graso insaturado. Además, las partículas de polímero pueden tener tendencia a flocular a temperaturas más altas y, por tanto, se prefiere la polimerización a baja temperatura para retener un tamaño de partícula pequeño.

Un proceso preferido para la producción de una dispersión de copolímero insaturado de (i) como mínimo un componente aceite secante de ácido graso insaturado y (ii) uno o varios monómeros copolimerizables con (i), teniendo el copolímero una Tg de no más de 8°C y un contenido de microgel de como mínimo 15% en peso, en el que las partículas preferiblemente tienen un tamaño medio de partícula en el intervalo de 20 a 750 nanómetros, comprende copolimerizar un componente aceite secante de ácido graso insaturado y el monómero copolimerizable en una emulsión empleando un sistema de iniciación redox, realizándose la polimerización a una temperatura en el intervalo de 30-45°C.

La polimerización en miniemulsión o microgranel ha sido sugerida como una vía para reducir la cantidad de VOC, dado que proporciona una emulsión más fina de especies muy insolubles en agua tales como monómeros. La polimerización en emulsión (véase Schork y otros, J. Appl. Polym. Sci., 60, 2069 (1996), y E.M.S. van Hamersveld y otros, FATIPEC Congr. 24, vol. D/247 (1998)) se cree que difiere de la polimerización en emulsión convencional por transcurrir en gotitas de la emulsión. No es necesario que los monómeros vinílicos se difundan a través de la fase acuosa. En la polimerización en miniemulsión, los polímeros están preemulsionados en agua, en presencia de tensioactivos y un componente hidrófobo, usualmente usando alto cizallamiento para formar pequeñas gotitas uniformes. Cuando en particular se usa un iniciador soluble en aceite, las pequeñas gotitas de monómero son el

sitio de polimerización y forman las partículas de polímero de la dispersión. Se cree que el componente hidrófobo retiene los monómeros más solubles en agua dentro de las partículas originales que son el sitio de la polimerización. Schork y otros usan un hidrófobo polímero como aditivo para una solución de la resina alquídica en monómeros vinílicos que luego se dispersan en una solución acuosa de tensioactivos. Van Hamersveld y otros usan esencialmente el mismo procedimiento, pero con hexadecano como aditivo hidrófobo.

Los diésteres mixtos de hidroxipropileno de ácidos grasos insaturados y ácidos (met)acrílicos que son el producto de reacción de ácidos grasos insaturados de cadena larga y ésteres (met)acrilato de glicidilo son los monómeros preferidos porque se puede disponer de ellos de forma relativamente fácil. Si embargo, adolecen del inconveniente de tener una solubilidad en agua muy baja que inhibe su actividad en procesos convencionales de copolimerización acuosa a no ser que también estén presentes cantidades ambientalmente no satisfactorias de codisolvente orgánico. Se ha descubierto que esto se puede resolver agitando los comonómeros (incluido el compuesto copolimerizable tal como el diéster) junto con agua, iniciador de polimerización y tensioactivo y sometiendo luego la mezcla agitada a una agitación intensiva suficiente para crear un número muy grande de gotitas muy pequeñas (inferiores a 500 nm de diámetro) de mezcla de comonómeros. El iniciador de polimerización puede ser soluble en agua o soluble en aceite, esto es, soluble en los monómeros. Cuando se usa un iniciador soluble en aceite, tal como peróxido de laurilo, se prefiere disolverlos primeramente en los monómeros y someterlo a una agitación intensa antes de causar que se produzca la polimerización. Cuando se usa un iniciador de polimerización soluble en agua, tal como, por ejemplo, persulfato amónico, el iniciador se puede añadir antes o después de una intensa agitación. Cuando se usa tal iniciador soluble en agua, la copolimerización se inicia en la fase acuosa pero luego el sistema de copolimerización emigrará a las zonas orgánicas creadas por las gotitas donde continuará la copolimerización. La emigración será rápida porque está favorecida por la gran superficie proporcionada por el muy gran número de pequeñas gotitas de comonómero. Esta emigración permite una copolimerización eficaz de monómeros de muy baja solubilidad en agua, en este caso los compuestos copolimerizables autooxidables.

El diéster mixto preferido comprende restos de metacrilato y restos derivados de ácidos grasos de aceite secante y semisecante y los más preferidos de ácido graso de aceite de talol.

La polimerización se puede efectuar elevando la temperatura. Preferiblemente se usan temperaturas de 30 a 80°C, más preferiblemente de 30-45°C. Adicional y alternativamente se puede usar un sistema iniciador redox. Entre los ejemplos adecuados de tales sistemas figuran peróxido de hidrógeno y ácido ascórbico, persulfato amónico y metabisulfito sódico o sulfoxilato sódico formaldehído. Opcionalmente se pueden añadir sales de metales tales como sales de cobre o hierro.

La agitación intensiva requerida puede ser proporcionada por dispositivos de emulsión tales como un Ross 100 (adquirible en Ross and Son, Hauppauge, New York, USA), o un dispositivo de emulsión Silverson (adquirible de Silverson Machines Ltd., Chesham, Buckinghamshire, RU) o un dispositivo emulsivo IKA (adquirible de IKA-Works Inc., Cincinnati, Ohio, USA). Alternativamente se puede usar un Sonolator (disponible en Sonic Corp, Stratford, Connecticut, USA), que emplea ultrasonidos para generar el cizallamiento requerido. Preferiblemente, la agitación es suficientemente enérgica para producir eventuales partículas de una miniemulsión que tiene un tamaño medio de partícula inferior a 500 nm y preferiblemente inferior a 300 nm.

Los sistemas de revestimiento de la presente invención se pueden emplear en diversas pinturas, revestimientos, tintas, adhesivos y agentes de selladura acuosos y, en particular, en sistemas acuosos que están exentos de disolventes o coalescentes orgánicos. Los revestimientos pueden ser transparentes o, en el caso de pinturas, contendrán pigmentos, opcionalmente pigmentos extensores, agentes dispersivos para los pigmentos y acaso modificadores de la viscosidad y coadyuvantes de deslizamiento. Preferiblemente se añade un catalizador de secado a la dispersión acuosa para acelerar la reticulación autooxidante y el endurecimiento del revestimiento. Los catalizadores de secado (también conocidos como desecadores o secativos) generalmente son compuestos organometálicos, típicamente jabones de un metal de transición tales como naftenato de cobalto. Entre otros ejemplos figuran jabones de manganeso, plomo y zirconio. A veces los jabones de cobalto, manganeso, plomo y zirconio se usan en combinación con otros jabones metálicos, tales como jabones de calcio o potasio, que no son secantes en sí.

Los inventores han encontrado que las dispersiones autooxidantes altas en contenido de gel de la presente invención exhiben un curado temprano mucho más mejorado que los alquídicos dispersables en agua convencionales. Además, los inventores han encontrado que esto se puede lograr cuando se cataliza con niveles muy bajos de desecadores de vanadio. Los inventores han encontrado que, usando los sistemas de la presente invención, se pueden obtener revestimientos más duros usando cantidades sorprendentemente bajas, inferiores a 1%, típicamente de 0,2% a 0,6% en peso en relación al peso de materiales no volátiles en el revestimiento de secadores de vanadio. Este comportamiento es opuesto al comportamiento observado con compuestos alquídicos de base acuosa cuando se necesita el uso de cobalto para obtener un curado en el tiempo aceptable. Así,

composiciones basadas en las nuevas dispersiones de la invención se pueden curar con niveles bajos de cobalto, o incluso sin usar desecadores de cobalto, lo es otra realización de la presente invención. Los revestimientos obtenidos por los sistemas de la presente son más duros que los revestimientos obtenidos a partir de sistemas de revestimiento acuoso previos.

5 Si se desea, también se pueden usar en las composiciones de la presente invención cargas, extensores, pigmentos y otros aditivos conocidos en la técnica.

Los inventores han encontrado que con el fin de producir materiales autooxidables que se puedan aplicar como sistemas acuosos y que secarán y endurecerán rápidamente produciendo revestimientos deseables, el aglutinante polímero debe ser prerreticulado en forma de microgel, debe tener una temperatura de transición vítrea Fox Tg calculada inferior a 8°C, preferiblemente inferior a 5°C y debe contener instauración residual. A los fines de estos cálculos de Tg, se ha supuesto que la Tg de diésteres mixtos de hidroxipropileno de ácido graso de aceite de talol y metacrilato de glicidilo es la del metacrilato de estearilo, que es -50°C, puesto que no es posible homopolimerizar sin reticular para determinar su Tg experimentalmente derivada. Las resinas usadas en las composiciones de revestimiento de la presente invención, por tanto, contienen una proporción alta de ácido de aceite secante o sus derivados y en sí son altamente insaturados. Las resinas, sin embargo, han sido ya reticuladas a un cierto grado para producir el microgel. Los solicitantes han encontrado que esta combinación asegura que los revestimientos derivados de estas resinas secan rápidamente formando revestimientos duros por autooxidación. También han encontrado que estas resinas se pueden usar en composiciones de revestimiento acuosas que pueden estar totalmente exentas de disolventes o dispersivos orgánicos o que se pueden usar en composiciones de revestimiento empleando una cantidad significativamente reducida de disolventes o dispersivos orgánicos. Consecuentemente, la presente invención posibilita la producción de revestimientos que son tan duros como los revestimientos, o con frecuencia más duros, que los obtenidos a partir de resinas alquídicas convencionales o resinas acrílicas no reticulables que forman película, y que secan y son manipulables en menos de 4 horas, a veces en menos de 3 horas y que se pueden aplicar a partir de sistemas acuosos.

25 Los inventores han encontrado que las dispersiones de la presente invención son compatibles con una amplia gama de otras dispersiones de polímero acuosas entre las que están incluidas dispersiones alquídicas, dispersiones acrílicas y dispersiones híbridas acrílicas de poliuretano. Los inventores han encontrado que este uso de las composiciones de la presente invención intensifica las propiedades formadoras de película, en particular mejora la velocidad de endurecimiento de los revestimientos, prefiriendo los inventores usar de 20% a 80% en peso de la composición de las composiciones de la presente invención.

30 La presente invención se ilustra por referencia a los Ejemplos siguientes, en los que los aglutinantes polímeros se preparan como sigue.

Procedimiento para la producción del aducto GMA/TOFA, un componente de aceite de secado de ácido graso insaturado

35 Se cargaron bajo nitrógeno 500,0 g de ácido graso de talol (TOFA), 11,1 g de bromuro de etraetilamonio y 0,86 g de hidroquinona en un matraz de fondo redondo de 1 litro provisto de condensador de reflujo y agitador. Se agitó el contenido del matraz y se calentó a 80°C, y luego se añadieron gradualmente 355,0 g de metacrilato de glicidilo a lo largo 2 horas mientras que se mantuvieron durante otra hora y media la temperatura a 80°C y la agitación.

40 Durante el proceso, el TOFA reaccionó con restos oxirano en el metacrilato de glicidilo formando un diéster copolimerizable en el que los restos metacrilato insaturados se unieron a un carboxilato de TOFA por un grupo divalente hidroxipropileno. La reacción fue catalizada por el bromuro de tetraetilamonio y la polimerización prematura fue inhibida por la hidroquinona. El compuesto copolimerizable resultante era un monómero autooxidable copolimerizable y se almacenó a 4°C hasta que se usó. Se usó un exceso molar del metacrilato de glicidilo respecto al TOFA.

45 Las dispersiones se prepararon de acuerdo con la receta de la formulación (Tabla 1) y el método de miniemulsión descrito seguidamente. También se pueden usar los aductos con un exceso molar menor o equivalente, dando un comportamiento similar en los revestimientos.

Tabla 1

Ejemplo	1	2	2a	2b	3	3a	4	5	6	7	8
Emulsión de monómero											
Bórax granular	0,75	2,3	2,24	0,75	0,75	0,75	0,75	2,24	0,75	0,75	0,74
Agua	596,19	585,8	595,60	593,32	596,19	596,16	596,19	595,6	596,19	596,19	593,43
Disponil A1580	25,43	25,6	25,41	25,41	25,43	25,43	25,43	25,41	25,43	25,43	25,32
Disponil A4066	36,13	36,3	36,09	36,09	36,13	36,13	36,13	36,09	36,13	36,13	35,96
Estireno	312,64	314,4	104,11	104,11	104,21	104,21	104,21	312,22	104,21	104,21	103,73
Metacrilato de metilo	6,60	6,6	211,55	211,55	212,38	275,35	238,71	33,45	202,66	184,59	237,62
Acrilato de 2-etilhexilo	97,61	98,2	100,78	100,78	72,47	176,30	212,88	209,47	221,14	225,30	211,89
Metacrilamida	0,000	0,0	0,00	0,00	27,79	0,00	0,00	0	27,79	41,69	0,00
Aducto GMA/TOFA octil mercaptano	277,90	279,5	277,63	277,63	277,90	138,94	138,95	138,81	138,95	138,95	138,30
A-Toque oxidante de siembra											6,93
Agua											
Hidroperóxido de t-butilo	2,64	2,7	2,64	2,64	2,64	2,64	2,64	2,64	2,64	2,64	2,63
B-Toque oxidante preferido	0,55	0,6	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,56
Agua											
Persulfato amónico											
C-Solución (reductora)	29,06	29,2	29,03	29,03	29,06	29,06	29,06	29,03	29,06	29,06	28,92
Agua											
Metabisulfito sódico	2,94	4,5	2,94	4,47	2,94	2,93	2,94	2,94	2,94	2,94	2,93
D-Toque oxidante para MOP											
Agua	66,27	68,6	66,21	66,21	66,27	66,27	66,27	66,21	66,27	66,27	65,97
Hidroperóxido de t-butilo	4,47	6,8	4,47	6,71	4,48	4,47	4,48	4,47	4,48	4,48	4,46
E-Suministro reductor para MOP											
Agua											
Hidroperóxido de t-butilo	11,63	11,7	11,62	11,62	11,64	11,63	11,64	11,62	11,64	11,64	11,58
	2,36	2,4	2,35	2,35	2,36	2,36	2,36	2,35	2,36	2,36	2,34
	14,53	14,6	14,51	14,51	14,53	14,53	14,53	14,51	14,53	14,53	14,46
	3,19	3,2	3,19	3,19	3,19	3,19	3,19	3,19	3,19	3,19	3,18

Tabla 1. Continuación

Ejemplo	1	2	2a	2b	3	3a	4	5	6	7	8
Aliño 1											
Perbenzoato de t-butilo	0,79	0,8	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,78
Ascorbato sódico al 10% en agua	3,76	3,8	3,76	3,76	3,76	3,76	3,76	3,76	3,76	3,76	3,74
Aliño 2											
Perbenzoato de t-butilo	0,79	0,8	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,78
Ascorbato sódico al 10% en agua	3,76	3,8	3,76	3,76	3,76	3,76	3,76	3,76	3,76	3,76	3,74
Temperatura de polimerización °C	30	30	40	40	30	40	30	40	30	30	30
Conversión %	97,3	98	98	93	-	96	98	-	-	-	-
Tamaño medio de partícula Nm	115	115	127	135	-	125	114	-	-	-	-

Disponil A1580 y A4066 son tensioactivos adquiribles de Henkel Corporation.

5 Método de preparación

1. Se preemulsiona la carga de monómeros a 10-15°C en un Silverson.
2. Se carga el 20% de la emulsión de monómero, se eleva la temperatura a 30°C bajo nitrógeno y se agita lentamente durante 10 min.
3. Se añade la solución (A) y se mantiene durante 10 min.
- 10 4. Se añade 23,6% de (C) y se deja que se manifieste la exotermia. Se mantiene la temperatura a 30°C.
5. Se añade 11,7% de (C) y se mantiene durante 20 min mientras sigue a 30°C.
6. Se toma una muestra (S1). Se comprueba el tamaño de partícula, el pH y los sólidos.
7. Se añade (D) y luego se suministra el resto de la solución (C) y la emulsión de monómero (80%) a lo largo de 3 horas.
- 15 8. Al final del suministro, se mantiene durante 10 minutos.
9. Se añade (D).
10. Se inicia el suministro de (E) a lo largo de 30 min.
11. Se mantiene durante 10 min y luego se añade el aliño 1.
12. Se mantiene durante 30 min y luego se añade el aliño 2.
- 20 13. Se mantiene 30 min, luego se toma una muestra y se comprueba la conversión. Si es necesario se añaden aliños complementarios. Se enfría y filtra el producto final.

A los productos de la Tabla 1 se añadió un desecador cuando se usó un desecador de cobalto, se mezclaron 10 g de látex con 0,125 g de desecador de cobalto y se mezcló íntimamente (2,5% en sólidos); cuando se usaron desecadores de vanadio, se mezclaron 10 g de látex con 0,02 g de desecadores de vanadio (0,4% en sólidos), luego se colaron películas de 100 micrómetros de setas formulaciones sobre una placa de vidrio y se dejó secar.

Se midió la dureza después de 1 día y 60 días con un péndulo Erichsen medidor de la dureza.

Los resultados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo número	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Miniemulsión número	1	2	3	4	5	6	7	8	***
% de metacrilamida	0	0	4	0	0	4	6	0	
% de aducto GMA/FA	40	40	40	20	20	20	20	20	
Gel	76,1	80,4	78	85,5	76,7	80	81	0	0
Tg	-4	-4	5	-4	-4	-4	-4	-4	
Dureza Erichson 1d*	51	55	60	26	23	39	31	19	23
Dureza Erichson 60d*	153	147	140	85	70	55	50	64	71
Dureza Erichson 1d**	69	74		29	29				12
Dureza Erichson 60d**	172	172		101	114				76

* 2,5% de desecador de cobalto (Combi LS de Condea Servo BV) en las muestras 9-16 y 2% en la muestra 17

** 0,4% de desecador de vanadio (VP0132 de Borchers G) en todas las muestras

5 *** emulsión alquídica comercial (Uradil AZ554-Z50 de DSM)

El Ejemplo 16 demuestra que un contenido bajo de gel rebaja la dureza temprana de los revestimientos. Los Ejemplos 11, 14 y 15 demuestran que se alcanzan valores más altos de la dureza cuando se emplea metacrilamida como comonomero.

10 El Ejemplo 17 demuestra que no hay una dureza temprana con dispersiones alquídicas comerciales cuando se usan con desecadores de vanadio, mientras que los Ejemplos 9, 10 12 y 13 muestran una dureza excelente en los revestimientos de la invención usando niveles bajos de desecadores de vanadio.

Ejemplos 18-20

15 Se prepararon pinturas con los aglutinantes producidos de acuerdo con los Ejemplos 1-8 empleando la formulación de pintura siguiente. Primeramente se preparó la base dispersando en un dispersador de pintura de alta velocidad y luego se añadieron los otros ingredientes indicados en la preparación de la pintura para acabar su preparación.

**Ingredientes
Formulación**

Base

20	Agua	10,2
	Rocima V189 (un biocida de Rohm and Haas, RU)	0,1
	Disperlair CF248 (un desespumante de Blackburn Chemicals, RU)	0,1
	Disperbyk 190 (un dispersivo de pigmento de Byk Chemie)	1,0
	Rhodoline DF 6681 (un desespumante de Rhodia)	0,1
25	Acrysol RM 2020 (un espesativo de Rohm and Haas, RU)	1,3
	Tiona 595 (un pigmento inorgánico blanco de Milenium Inorganic Chemicals)	24,5
	Acrysol RM8 (un espesativo de Rohm and Haas, RU)	0,9
	Borchigel VP9628 (un agente estructurante de Borchers, Francia)	0,5

Terminación de la pintura

30	Agua	1,4
	Agua	3,0

ES 2 436 400 T3

	Agua	3,2
	Miniemulsión de látex como aglutinante	52,8
	Empimin OT 75 (un tensioactivo de Albright Wilson, RU)	0,5
	Combi LS (un desecador de cobalto de Condea Servo, BV)	0
5	Total	100,2

Las pinturas tenían un PVC de 20%, un contenido de sólidos de 51,5% en peso y un volumen nv% de 38,65%; volumen nv% es el volumen total de la parte no volátil del revestimiento expresado como porcentaje del volumen total del revestimiento.

10 Las pinturas se aplicaron usando un extensor de bloque de 200 micrómetros y se dejó que quedaran secas al tacto y luego se aplicó el segundo revestimiento.

A intervalos regulares se comprobó la pegajosidad al dedo y la resistencia a marcas en revestimientos únicos y en dobles.

15 Para medir la resistencia a marcas se pegó a una pieza de hierro de 10 kg una red de plástico duro de 1 x 1 cm cuadrados. Se aplicó el peso a la superficie de la película de pintura que se estaba secando durante 5 segundos, con la cara con la textura de la red hacia abajo. Se observó la marca después de que hubiera secado totalmente la película de pintura.

20 En el caso de las pinturas de la invención, las marcas desaparecieron en unos minutos después de eliminar el peso. Sin embargo, las marcas permanecieron en las capas de pintura obtenidas de la emulsión alquídica acuosa comparativa.

Los resultados se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3

Pintura	Tiempo, horas	Pegajosidad del primer revest.	Marca del primer revest.	Pegajosidad del segundo revest.	Marca del segundo revest.
Ej. 18 hecho a partir del Ej. 4	½	liger. pegajoso	marca muy tenue	liger. Pegajoso	marca tenue
	1	liger. pegajoso	marca muy tenue	liger. pegajoso	marca muy tenue
	2	muy liger pegaj.	marca muy tenue	liger. pegajoso	no hay marca
Ej. 18 hecho a partir del Ej. 2	3	muy muy liger. pegajoso	no hay marca	liger. pegajoso	no hay marca
	4	no pegajoso	no hay marca	no pegajoso	no hay marca
	24	no pegajoso	no hay marca	no pegajoso	no hay marca
Ej. 20 hecho a partir del Ej. 6	½	liger pegaj-pegaj.	marca, marca tenue	liger pegaj-pegaj	marca, marca tenue
	1	liger pagaj-pegaj	marca tenue	liger pegaj-pegaj	marca, marca tenue
	2	liger pegajoso	marca tenue	liger. pegajosa	marca tenue
	3	liger pegajoso	marca muy tenue	liger. pegajosa	no hay marca
	4	muy liger. pegaj	no hay marca	liger. pegaj	no hay marca
Ej. 21 Pintura comercial basada en emulsión alquídica	24	no pegajoso	no hay marca	no pegajosa	no hay marca
	½	liger pegaj-pegaj	marca muy tenue	liger pegaj-pegaj	marca tenue
	1	liger pegajoso	no hay marca	liger. pegajoso	marca muy muy tenue
	2	muy liger pegaj	no hay marca	muy liger pegaj	no hay marca
	3	no pegajoso	no hay marca	muy muy liger pegaj	no hay marca
	4	no pegajoso	no hay marca	no pegajoso	no hay marca
	24	no pegajoso	no hay marca	no pegajoso	no hay marca
	½	muy pegajoso	marca muy muy mala	muy pegajoso	marca muy muy mala
	1	pegajoso	marca muy mala	muy pegaj-pegaj	marca muy mala
	2	pegajoso	marca	pegaj-liger pegaj	marca mala
3	liger. pegajoso	marca	liger pegaj	marca	
4	no pegajoso	marca tenue	no pegaj	marca	
24	no pegajoso	no hay marca	no pegaj	marca muy tenue	

5 A la vista de los datos es claro que las pinturas de la invención que no contienen disolventes o coalescentes pueden curar muy rápidamente dando películas que son manipulables y resistentes a las marcas mucho más rápidamente que las pinturas alquídicas convencionales.

Otro hallazgo sorprendente es que las composiciones que contienen estireno demuestran tener una buena capacidad formadora de película con una velocidad de curado incrementada en los sistemas de la invención, como lo revelan los ejemplos de las siguientes Tablas 4 y 5.

Tabla 4

Ejemplo	Ej. 22	Ej. 23	Ej. 24
Emulsión de monómeros			
Bórax granular	1,483	1,5	1,48
Agua	603,23	600,3	600,29
Disponil A1580	25,70	25,6	25,57
Disponil A 4066	36,51	36,3	36,33
Estireno	0,00	124,2	186,31
Metacrilato de metilo	367,11	248,4	186,31
Metacrilato de 2-etilhexilo	116,43	115,9	115,87
Metacrilamida	0,00	0,0	0,00
Aducto GMA/OFA	210,43	200,4	209,40
A. Toque oxidante de siembra			
Agua	2,67	2,7	2,66
Hidroperóxido de t-butilo	0,56	0,6	0,56
B. Toque oxidante preferido			
Agua	29,37	29,2	29,23
Persulfato amónico	2,97	3,0	2,96
C. Solución (reductora)			
Agua	66,98	66,7	66,65
Metabisulfito sódico	4,52	4,5	4,50
D. Toque oxidante a D-MOP			
Agua	11,76	11,7	11,71
Hidroperóxido de t-butilo	2,38	2,4	2,37
E. Suministro reductor para MOP			
Agua	14,68	14,6	14,61
Hidroperóxido de t-butilo	3,23	3,2	3,22
Aliño 1			
Perbenzoato de t-butilo	0,8	0,8	0,79
Ascorbato sódico en agua al 10%	3,8	3,8	3,76
Aliño 2			
Perbenzoato de t-butilo	0,8	0,8	0,79
Ascorbato sódico en agua al 10%	3,8	3,8	3,76
Total	1509,15	1509,16	1509,10

Las miniemulsiones anteriores se hicieron exactamente como se ha descrito para las miniemulsiones 1-8 en la la Tabla 1, excepto que la temperatura de polimerización se mantuvo a 60°C.

- 5 Las redes anteriores se convirtieron a revestimientos transparentes añadiendo desecador de cobalto como en los ejemplos 9-16, y se aplicaron sobre placas de vidrio. La dureza de los revestimientos se midió después de 1 día, 7 días y 30 días. Los resultados se dan en la Tabla 5.

Tabla 5

Ejemplo número	22	23	24
% de estireno de todos los monómeros	0	18	26
Tg Fox	5	5	5
% de GMA/TOFA	30	50	30
Desecador	cobalto	cobalto	cobalto
Contenido de gel	80	87	85,2
Dureza Erichson 1d	64	53	48
Dureza Erichson 7d	104	121	140
Dureza Erichson 30d	120	140	151

5 Los datos revelan que a medida que crece el contenido de estireno, el desarrollo de la dureza o la velocidad de curado aumenta, así como la dureza final.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento autooxidable que comprende un medio de dispersión líquido y un aglutinante, en la que el aglutinante comprende un copolímero insaturado que comprende
- 5 (i) como mínimo un componente aceite secante de ácido graso insaturado formado por reacción del ácido graso insaturado con un grupo oxirano en un monómero etilénicamente insaturado y
- (ii) uno o varios monómeros copolimerizables con (i), estando presente como mínimo 15% del aglutinante como un microgel.
2. Un revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el copolímero tiene una Tg FOX máxima calculada de 8°C.
- 10 3. Una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende una dispersión acuosa.
4. Un revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las partículas del copolímero son de un tamaño entre 20 y 750 nanómetros.
- 15 5. Una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el monómero etilénicamente insaturado es acrilato o metacrilato de glicidilo.
6. Una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el ácido graso insaturado contiene como mínimo 40% de un aceite secante de ácido graso insaturado que contiene al menos dos dobles enlaces.
- 20 7. Una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el monómero copolimerizable es un monómero acrílico seleccionado entre ésteres de ácido acrílico o metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico y metacrílico de alcoholes alifáticos o aromáticos, estireno, estirenos sustituidos y ésteres carboxilato de vinilo y olefinas seleccionadas entre etileno, propileno o buteno-1 y estireno o sus homólogos.
- 25 8. Una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el copolímero monómero deriva de, y contiene, uno o varios monómeros alfa beta-insaturados copolimerizados que contienen amida.
9. Una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende una pintura basada en agua.
- 30 10. Una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende una pintura.
11. Una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que contiene un compuesto que contiene vanadio como catalizador de secado.
12. Un revestimiento producido a partir de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
- 35 13. Una dispersión de partículas de copolímero insaturado, copolímero que comprende el producto de polimerización de
- (i) como mínimo un componente aceite secante de ácido graso insaturado formado por reacción del ácido graso insaturado con un grupo oxirano en un monómero etilénicamente insaturado y
- 40 (ii) uno o varios monómeros copolimerizables con (i), estando presente como mínimo 15% del aglutinante como un microgel.
14. Un copolímero de acuerdo con la reivindicación 13 que tiene una Tg Fox máxima de 8°C.
15. Un copolímero de acuerdo con la reivindicación 13 o la reivindicación 14 en el que las partículas del copolímero son de un tamaño entre 20 y 750 nanómetros.
- 45 16. Un copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15 en el que el monómero etilénicamente insaturado es acrilato o metacrilato de glicidilo.

ES 2 436 400 T3

17. Un copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16 en el que el ácido graso de aceite secante es ácido graso de aceite de talol.
- 5 18. Un copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17 en el que el monómero insaturado copolimerizado con monómeros acrílicos se selecciona entre ésteres de ácido acrílico o metacrílico, ésteres de ácido acrílico o metacrílico de alcoholes alifáticos o aromáticos, estireno, estirenos sustituidos, y ésteres carboxilato de vinilo y una olefina sustituida entre etileno, propileno o buteno-1 y estireno o sus homólogos.
19. Un copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18 que contiene uno o varios monómeros alfa beta insaturados que contienen amida.
- 10 20. Un copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 19 que tiene una Tg Fox máxima de 8°C.
21. Un copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 20 que además contiene estireno y/o sus homólogos.
22. Una dispersión de copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 21, en el que la mencionada dispersión es acuosa.
- 15 23. Un procedimiento para la producción de una dispersión de copolímero insaturado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 22, que comprende
copolimerizar un componente aceite secante de ácido graso insaturado y los monómeros copolimerizables en una emulsión empleando un sistema de iniciación redox, en el que la polimerización se realiza a una temperatura en el intervalo de 30-45°C.
- 20 24. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 23, en el que se emplea de 0,15% a 0,50% en peso del sistema de iniciación redox en relación al peso de monómeros.