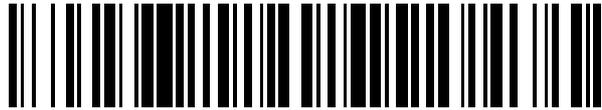


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 442 240**

51 Int. Cl.:

**C09D 201/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2008 E 08725694 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2013 EP 2121858**

54 Título: **Composición acuosa de recubrimiento, que tiene deposición reducida**

30 Prioridad:

**15.02.2007 US 901356 P**

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

**10.02.2014**

73 Titular/es:

**ARKEMA INC. (100.0%)  
2000 Market Street  
Philadelphia, Pennsylvania 19103 , US**

72 Inventor/es:

**SHAY, GREGORY, D.;  
BRENNAN, DAVID, J. y  
DAVIS, HERB, S.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 442 240 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

Composición acuosa de recubrimiento, que tiene deposición reducida

### 5 Campo de la divulgación

La presente divulgación se refiere, en general, a composiciones acuosas que contienen látex, tales como un látex o una pintura de látex.

### 10 Antecedentes

Las pinturas de tráfico a base de látex acuosas de endurecimiento rápido, también denominado secado rápido o fraguado rápido, tienen actualmente un uso amplio. Una ventaja distintiva de estas pinturas a base de agua es que contienen pequeñas cantidades de compuestos orgánicos volátiles en comparación con pinturas a base de disolventes. No obstante, la química implicada en el mecanismo de endurecimiento rápido de estas pinturas puede provocar situaciones en las que la pintura se deposita sobre superficies de proceso, tales como equipos de pulverización. La pintura de tráfico se aplica como pulverización desde un vehículo móvil. La deposición sobre superficies metálicas de proceso, tales como las superficies de la boquilla de pulverización del vehículo, puede tener como consecuencia pérdidas de productividad. Desde la amplia aceptación de pinturas de tráfico acuosas en los últimos años de la década de 1980, este problema ha existido para usuarios de pinturas de tráfico, especialmente cuando se usan pinturas que contienen aditivos de poliimina, tales como polietilenimina, en combinación con una superficie metálica de proceso en la que el metal no es ácido inoxidable.

Sería deseable tener una composición acuosa que contenga látex, tal como una pintura de tráfico, en la que el problema de deposición estuviera sustancialmente reducido.

El documento WO 96/22338 describe composiciones de recubrimiento y pinturas acuosas de endurecimiento rápido que incluyen una emulsión acuosa estabilizada aniónicamente de un copolímero que contiene dos o más monómeros etilénicamente insaturados. La composición también incluye un componente de poliimina y una base volátil.

El documento EP 1118391 describe un método para mejorar el tiempo de secado de un recubrimiento grueso, en particular un recubrimiento exterior acuoso que contiene un aglutinante de fraguado rápido. El documento DE-10332152 describe perfluoroalquil-(poli)-uretiones para uso como endurecedores en composiciones hidrófobas de recubrimiento.

La solicitud PCT número PCT/US2008/002071 (EP 2121824 B) en trámite conjuntamente también describe composiciones de recubrimiento que tienen una deposición reducida.

### 40 Sumario

La presente divulgación proporciona una composición de recubrimiento acuosa de endurecimiento rápido tal como se define en la reivindicación 1, que incluye una dispersión acuosa estabilizada aniónicamente de un copolímero, teniendo el copolímero en forma polimerizada una mezcla de polimerización que incluye dos o más monómeros etilénicamente insaturados en la que, en base al peso total de todos los monómeros etilénicamente insaturados presentes en la mezcla de polimerización, del 0 al 4 por ciento en peso de los monómeros son monómeros de ácido carboxílico alifático alfa, beta-etilénicamente insaturados; una cantidad eficaz de poliimina que tiene un peso molecular de 250 a 20.000; una cantidad eficaz de una base volátil y de 0,01 a 5 partes en peso de un triazol, en base a 100 partes en peso de sólidos del copolímero de la dispersión acuosa estabilizada aniónicamente; en la que la composición tiene un pH de al menos 8 y en la que una película colada de la composición tiene una calificación de la medida de la velocidad de endurecimiento de al menos cinco en un periodo de 20 minutos después de la colada, medida a 25 °C y a una humedad relativa del 50 %.

Sorprendentemente, la composición de la presente divulgación reduce la cantidad de deposición mostrada por composiciones que son idénticas excepto por el triazol. Los látices de tráfico y las pinturas de tráfico se encuentran entre las composiciones de secado rápido que tienen tendencia a la deposición y se mejoran con las composiciones de la presente divulgación.

El sumario anterior de la presente divulgación no pretende describir cada realización o cada puesta en práctica de la presente invención. La descripción siguiente ejemplifica más particularmente realizaciones ilustrativas. En diversos sitios a lo largo de la solicitud, se proporciona una guía mediante listas de ejemplos, ejemplos que pueden usarse en diversas combinaciones. En cada caso, la lista mencionada sirve solo como grupo representativo y no debería interpretarse como una lista excluyente a menos que se indique explícitamente como tal.

65

## Definiciones

Para los fines de la presente divulgación, el término "copolímero" significa un polímero derivado de más de una especie de monómeros.

5

Tal como se usa en el presente documento, "Tv" es la abreviatura de temperatura de transición vítrea.

Tal como se usa en el presente documento, "ml" es la abreviatura de mililitro(s).

10 Tal como se usa en el presente documento, "mm" es la abreviatura de milímetro(s).

Tal como se usa en el presente documento, "mil" es una abreviatura de una unidad de longitud igual a 25,4  $\mu\text{m}$  (1/1000 de una pulgada).

15 Tal como se usa en el presente documento, "°C" es la abreviatura de grados Celsius.

Tal como se usa en el presente documento, "g" es la abreviatura de gramo(s).

20 Tal como se usa en el presente documento, "arilo" se refiere a un compuesto cuyas moléculas tienen la estructura de anillo característica del benceno, naftaleno, fenantreno, antraceno, etc. (es decir, bien el anillo de 6 carbonos del benceno o bien los anillos de 6 carbonos condensados de los otros derivados aromáticos).

Tal como se usa en el presente documento, "halógeno" se refiere a uno de los elementos electronegativos del grupo VIIA de la tabla periódica (flúor, cloro, bromo, yodo, etc.).

25

Tal como se usa en el presente documento, "un", "una", "el", "al menos uno" y "uno o más" se usan de forma intercambiable. Los términos "comprende", "incluye" y variaciones de los mismos no tienen un significado limitante cuando estos términos aparecen en la descripción y en las reivindicaciones. Así, por ejemplo, puede interpretarse que una composición de recubrimiento acuosa de endurecimiento rápido que incluye una dispersión acuosa estabilizada aniónicamente de "un" copolímero significa que la dispersión acuosa estabilizada aniónicamente incluye "uno o más" copolímeros.

30

También en el presente documento, las menciones a intervalos numéricos mediante puntos finales incluyen todos los números incluidos dentro del intervalo (por ejemplo, 1 a 5 incluye 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, etc.).

35

Para los fines de la presente divulgación, el término "seco" significa en lo sustancial ausencia de agua.

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

40 Tal como se usa en el presente documento, la expresión "superficie metálica de proceso" significa una superficie metálica con la que la composición entra en contacto durante su uso o preparación.

Tal como se usa en el presente documento, el término "triazol" incluye el compuesto en forma de sal y/o no en forma de sal.

45

## Descripción detallada

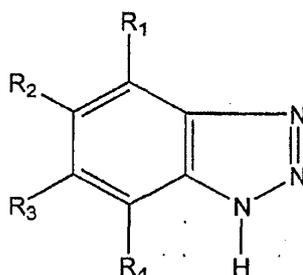
Las composiciones de la presente divulgación pueden incluir un látex acuoso, una base volátil, una poliimina y un triazol. Se añade un triazol a las composiciones de la presente divulgación en una cantidad que sea suficiente para reducir la cantidad de deposición en la superficie metálica de proceso, determinada mediante el ensayo de deposición descrito en el presente documento.

50

La cantidad de triazol usada es de 0,01 a 5 partes en peso, en base a 100 partes en peso de sólidos del copolímero de la dispersión acuosa estabilizada aniónicamente, preferentemente es de aproximadamente 0,1 a 3 partes y más preferentemente es de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 1,5 partes.

55

En una realización de la divulgación, el triazol comprende un compuesto de la estructura:



en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo, arilo, halógeno, amino, alquilamino, dialquilamino, hidroxilo, nitro, acetamido, trifluorometilo, ácido sulfónico y ciano.

5

Los ejemplos de triazoles adecuados incluyen benzotriazol, 5-metil-1H-benzotriazol (toliltriazol), 7-acetamido-5-metil-1,2,3-benzotriazol, 5-acetamido-5-metil-1,2,3-benzotriazol, 5-amino-6-metil-1,2,3-benzotriazol, 7-amino-5-metil-1,2,3-benzotriazol, 6-metil-4-nitro-1,2,3-benzotriazol, 4,6-dimetilbenzotriazol, 5-butil-4-nitro-1H-benzotriazol, 4-cloro-5-metil-1H-benzotriazol, 5-cloro-6-metil-1H-benzotriazol, 7-hidroxi-5-metil-1H-benzotriazol-4,6-dicarbonitrilo, 5-hexil-1H-benzotriazol, 5-metil-1H-benzotriazol-4-amina, 6-metil-1H-benzotriazol-5-ol, 5-etil-6-nitro-1H-benzotriazol, 5-metil-6-nitro-1H-benzotriazol, 4-bromo-5,6-dimetil-1H-benzotriazol, 5-etenil-H-benzotriazol, 4,5,6,7-tetrametil-1 H-benzotriazol, 5-(1,1,4-trimetilpentil)- 1H-benzotriazol, 5-(1,1-dimetilpropil)- H-benzotriazol, 5-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-1H-benzotriazol, 5-(1,1-dimetiletil)-1H-benzotriazol, 5-octil-1H-benzotriazol, 4,5-dimetil-1H-benzotriazol, 5-cloro-6-metil-4-nitro-1H-benzotriazol, 5,6-dimetil-4-nitro-1H-benzotriazol, 5-metil-4,6-dinitro-1H-benzotriazol, 5-metil-4-nitro-1H-benzotriazol, 5-metil-4-trifluorometil-1H-benzotriazol, 5-metil-6-trifluorometil-1H-benzotriazol, 5-butil-1H-benzotriazol-4-ol, 5-metil-1H-benzotriazol-4-ol, 5,6-dimetil-1H-benzotriazol, 5-etil-1H-benzotriazol, 5-dodecil-1H-benzotriazol y 5-butil-1H-benzotriazol, siendo ejemplos preferentes el benzotriazol y el toliltriazol. Pueden usarse mezclas de triazoles.

10

15

20

Se entenderá que el triazol puede estar presente en forma neutra o en forma de sal y que estas formas son fácilmente interconvertibles mediante procedimientos sencillos bien conocidos. El triazol puede usarse bien en forma de sal o bien no en forma de sal, o como una mezcla de ambas. En una realización, la composición en la que se usa el triazol puede tener un pH superior a 7 y en tal situación al menos parte del triazol puede estar en forma de sal, por ejemplo la sal de sodio o de amonio del triazol.

25

En consecuencia, tal como se usa en el presente documento, el término "triazol" incluye el compuesto en forma de sal y/o no en forma de sal.

30

Las composiciones de la presente divulgación también incluyen al menos un látex sintético. Un látex sintético, como es bien conocido, es una dispersión acuosa de partículas poliméricas preparada mediante polimerización en emulsión de uno o más monómeros. El látex puede tener una distribución de tamaño de partícula monomodal o polimodal, por ejemplo bimodal. Los látices usados en aplicaciones de endurecimiento rápido son bien conocidos por los expertos en la técnica, y muchos de dichos látices están disponibles comercialmente. Pueden usarse mezclas de látices.

35

En una realización de la presente divulgación, el polímero del látex es un copolímero. El látex puede contener un único copolímero o más de un copolímero. Ventajosamente, el polímero del látex tiene una temperatura de transición vítrea (T<sub>v</sub>) de aproximadamente -50 °C a aproximadamente 100 °C.

40

Los copolímeros que son útiles solos, al contrario a los que son útiles solo en una mezcla, en la puesta en práctica de la presente divulgación, de forma deseable, tienen una T<sub>v</sub> no inferior a aproximadamente -10 °C, preferentemente de al menos aproximadamente 0 °C. De forma deseable, la T<sub>v</sub> del copolímero no es superior a aproximadamente 50 °C, preferentemente es de hasta aproximadamente 40 °C. El intervalo preferente, en general, es de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 40 °C. La T<sub>v</sub> del copolímero de la composición de la divulgación puede determinarse por calorimetría de barrido diferencial (DSC).

45

Aunque un intervalo amplio de composiciones monoméricas son útiles para el componente copolimérico de la composición de recubrimiento acuoso de endurecimiento rápido, en una realización particular es preferente que el copolímero no esté reticulado en virtud de que no haya monómeros reticulantes en el grupo de monómeros etilénicamente insaturados presentes en la mezcla de polimerización a partir de la que se prepara. Es decir, es deseable en esta realización que el copolímero se produzca mediante polimerización en ausencia de monómeros reticulantes o algún otro agente reticulante. También es preferente en esta realización que no exista otra fuente de reticulación covalente en la composición de recubrimiento acuoso de endurecimiento rápido.

50

55

En realizaciones alternativas, puede ser deseable para el copolímero estar ligeramente reticulado. Esto puede realizarse mediante la inclusión en la mezcla de polimerización a partir de la que se prepara el copolímero de un monómero que sea multifuncional y de utilidad conocida como reticulante, tal como, por ejemplo, divinilbenceno o

(met)acrilato de alilo. En esta realización particular, es preferente que el contenido de monómeros reticulantes en el copolímero no sea más de aproximadamente el 2 por ciento en peso, preferentemente del 0,001 al 2 por ciento en peso, más preferentemente del 0,01 al 1,5 por ciento en peso, aún más preferentemente del 0,1 al 1 por ciento en peso, estando basado el porcentaje en peso en el peso total de monómeros en la mezcla de polimerización.

5 Puede usarse una amplia diversidad de monómeros para preparar copolímeros adecuados para usar en las composiciones de la presente divulgación. Los copolímeros de (met)acrilato que comprenden principalmente monómeros de (met)acrilato son un tipo deseable de copolímero. Para los fines de la presente divulgación, el término "(met)" indica que el compuesto sustituido con metilo se incluya en la clase de compuestos modificados por ese término. Por ejemplo, el término ácido (met)acrílico representa ácido acrílico y ácido metacrílico.

15 Tal como se usa en el presente documento, la expresión "copolímero de (met)acrilato" significa un copolímero que contiene en forma polimerizada al menos el 80 por ciento en peso de monómeros de (met)acrilato y monómeros de ácido (met)acrílico, en el que el porcentaje en peso se basa en el peso total de monómeros en la mezcla de polimerización. En una realización preferente, el copolímero contiene en forma polimerizada al menos el 90 por ciento en peso de monómeros de (met)acrilato y monómeros de ácido (met)acrílico, aunque incluso más preferente es la realización en la que el copolímero contiene en forma polimérica al menos el 95 por ciento en peso de monómeros de (met)acrilato y monómeros de ácido (met)acrílico.

20 En una realización muy preferente, el copolímero es un (met)acrilato puro, o un (met)acrilato puro excepto por la inclusión de un germen de no (met)acrilato en el mismo. Estos copolímeros consisten de forma deseable esencialmente en monómeros (met)acrilato, o de monómeros de (met)acrilato y monómeros de ácido (met)acrílico.

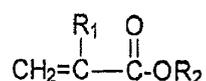
25 La expresión "monómeros de (met)acrilato" se pretende que incluya los monómeros que se usan para preparar los copolímeros de (met)acrilato que sean adecuados para usar en las composiciones de la presente divulgación. Incluidos en los mismos se encuentran acrilatos conocidos, tales como, por ejemplo, ésteres alquílicos de ácido acrílico, representados por la fórmula  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}$ , y ácido metacrílico, representado por la fórmula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ , en las que R es un grupo hidrocarbilo sustituido que contiene de 1 a 16 átomos de carbono. La expresión "monómeros de ácido (met)acrílico" se pretende que incluya ácido acrílico, ácido metacrílico y derivados sustituidos de los mismos.

35 La expresión "monómeros de (met)acrilato", tal como se usa en el presente documento, se pretende que incluya también los monómeros de acrilato y metacrilato de monovinilo. Los (met)acrilatos puede incluir ésteres, amidas y derivados sustituidos de los mismos. Generalmente, los (met)acrilatos preferentes son acrilatos y metacrilatos de alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_8$ .

40 Los ejemplos de (met)acrilatos adecuados incluyen acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de octilo y acrilato de isooctilo, acrilato de n-decilo, acrilato de isodecilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de isopropilo, así como acrilato de 2-hidroxietilo y acrilamida. Los (met)acrilatos preferentes son acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de octilo, acrilato de isooctilo, metacrilato de metilo y metacrilato de butilo. Otros monómeros adecuados incluyen acrilatos y metacrilatos de alquilo inferior que incluyen monómeros de ésteres acrílicos y metacrílicos: acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de decilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de sec-butilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isodecilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de t-butiloaminoetilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de dicitropentenilo, metacrilato de fenilo.

50 Los monómeros adecuados para usar como componentes en polímeros pueden clasificarse como monómeros "duros" o "blandos", dependiendo de la temperatura de transición vítrea ( $T_v$ ) del homopolímero preparado a partir del monómero. Tal como se usa en el presente documento, un monómero duro se caracteriza por tener una  $T_v$  superior a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  para su homopolímero, mientras que un monómero blando se caracteriza por tener una  $T_v$  de  $40\text{ }^\circ\text{C}$  o inferior para su homopolímero. Un monómero de (met)acrilato duro preferente es el metacrilato de metilo.

55 Los monómeros de (met)acrilato no funcionales blandos tienen la fórmula:



60 en la que  $\text{R}_1$  se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y metilo y  $\text{R}_2$  es un grupo alquilo que preferentemente tiene hasta aproximadamente 15 átomos de carbono. Tal como se usa en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, el término "alquilo" significa grupos hidrocarburo saturados cíclicos y acíclicos que pueden ser ramificados o no ramificados. Los monómeros acrílicos no funcionales blandas ejemplares incluyen, pero sin limitación, acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de etilhexilo, metacrilato de isodecilo, metacrilato de laurilo,

metacrilato de tridecilo. El acrilato de butilo es un monómero no funcional blando preferente.

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

5 Aunque una realización más preferente del copolímero de (met)acrilato de la presente divulgación puede contener hasta aproximadamente el 5 por ciento en peso de otros comonómeros que no son monómeros de (met)acrilato, en los que el porcentaje en peso se base en el peso total de monómeros en la mezcla de polimerización, otras realizaciones pueden contener como otros comonómeros tanto como el 10 por ciento en peso o incluso tanto como 10 el 20 por ciento en peso de monómeros que no son monómeros de (met)acrilato. Otros monómeros que son útiles en estos copolímeros de la presente divulgación incluyen monómeros aromáticos de vinilo, monómeros de dieno conjugados alifáticos, monómeros de ácido carboxílico monoetilénicamente insaturados, monómero de acetato de vinilo, monómero de haluro de vinilideno y monómero de haluro de vinilo. En algunos otros copolímeros deseables adecuados para usar en la presente divulgación, los monómeros de la mezcla de polimerización incluyen de 15 aproximadamente el 1 a aproximadamente el 40 por ciento en peso de uno o más monómeros de (met)acrilato.

Tal como se usa en el presente documento, "monómeros aromáticos de vinilo" se definen como un compuesto orgánico que contiene al menos un anillo aromático y al menos un resto que contiene alifático que tiene insaturación de vinilo; siempre que, no obstante, esta expresión no pretenda cubrir ningún triazol. Los monómeros aromáticos de 20 vinilo ilustrativos incluyen estireno, p-metilestireno, metilestireno, o,p-dimetilestireno, o,p-dietilestireno, p-cloroestireno, isopropilestireno, t-butilestireno, o-metil-p-isopropilestireno, o,p-dicloroestireno y mezclas de los mismos. Los monómeros aromáticos de vinilo preferentes son estireno y viniltolueno; y debido a su disponibilidad comercial y bajo coste, el estireno es el monómero aromático de vinilo más preferente.

25 La expresión "monómero de dieno conjugado", tal como se usa en el presente documento, se pretende que incluya compuestos tales como 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2-etil-1,3-butadieno y 4-metil-1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-butadieno, piperileno (1,3-pentadieno) y otros análogos de hidrocarburo de 1,3-butadieno. El monómero de alcadieno preferente es 1,3-butadieno. Otros monómeros que pueden incluirse como dienos conjugados alifáticos son compuestos halogenados, tales como, por ejemplo, 2-cloro-1,3-butadieno.

30 Los monómeros del grupo de vinilo, tales como, por ejemplo, "haluros de vinilideno" y "haluros de vinilo", son adecuados para su inclusión en el copolímero de la presente divulgación e incluye, por ejemplo, cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo, que son muy preferentes. También pueden usarse bromuros de vinilideno y bromuro de vinilo. Otros monómero de vinilo dentro del grupo de vinilo es acetato de vinilo.

35 Monómeros de ácidos carboxílicos alifáticos alfa, beta-etilénicamente insaturados son ácidos monocarboxílicos, dicarboxílicos y tricarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen la insaturación etilénica alfa-beta en al menos uno de los grupos carboxilo y monómeros similares que tienen un número superior de grupos carboxílicos. Se entiende que los grupos carboxilo pueden estar presentes en forma de ácido o de sal (-COOM en la que M 40 representa un catión tal como amonio, hidrógeno o un metal tal como, por ejemplo, sodio o potasio) y se pueden interconvertir fácilmente mediante procedimientos sencillos bien conocidos.

Ejemplos específicos de los ácidos carboxílicos alifáticos alfa, beta-etilénicamente insaturados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido aconítico, diversos ácidos acrílicos alfa- 45 sustituidos tales como ácido alfa-etacrílico, ácido alfa-propil-acrílico y ácido alfa-butilacrílico. Son monómeros de ácido muy preferentes el ácido acrílico y el ácido metacrílico.

Con respecto a la cantidad de monómero de ácido que es deseable o preferente en el copolímero tal como se ha abordado anteriormente, parece que existe una compensación en términos de la fuerza ácida del monómero 50 indicada por la pKa en solución acuosa y la cantidad de monómero de ácido deseable incluida en el copolímero. Aunque puede tolerarse un contenido de ácido superior y puede ser deseable para monómeros de ácidos débiles, para los monómeros de ácidos que son monómeros de ácidos relativamente fuertes, el contenido de ácido en el copolímero es, de forma deseable, inferior.

55 Aunque son útiles una amplia serie de composiciones monoméricas para el componente copolimérico de la composición de recubrimiento acuosa de endurecimiento rápido de la presente divulgación, en una realización particular es preferente que el contenido de monómeros de ácido carboxílico alifático alfa, beta-etilénicamente insaturados en el copolímero sea de hasta el 4 por ciento en peso, de forma deseable de hasta aproximadamente el 3 % en peso, preferentemente de hasta el 2 por ciento en peso y más preferentemente de hasta el 1 por ciento en 60 peso, basándose el porcentaje en peso en el peso total de monómeros en la mezcla de polimerización.

65 Cuando están presentes, el contenido de monómeros de ácido carboxílico alifático alfa, beta-insaturados en el copolímero es, de forma deseable, al menos aproximadamente el 0,2 % en peso, de forma más deseable de al menos aproximadamente el 0,3 por ciento en peso, preferentemente de al menos aproximadamente el 0,4 por ciento en peso y más preferentemente de al menos el 0,5 por ciento en peso, basándose el porcentaje en peso en el peso total de monómeros en la mezcla de polimerización.

En algunas realizaciones preferentes, el contenido de monómeros de ácido carboxílico alifático alfa, beta-etilénicamente insaturados en el copolímero se encuentra, de forma deseable, en el intervalo del 0 al 4 por ciento en peso, más preferentemente del 0,2 a aproximadamente el 3 por ciento en peso, de modo aún más preferente de aproximadamente el 0,3 a aproximadamente el 2 por ciento en peso, de forma aún más preferente de aproximadamente el 0,4 a aproximadamente el 1 por ciento en peso, en el que los porcentajes en peso se basan en el peso total de monómeros en la mezcla de polimerización. En una realización muy preferente de la presente divulgación, el copolímero no contiene ningún monómero de ácido carboxílico alifático alfa, beta-etilénicamente insaturado o contiene una concentración muy reducida de los mismos, en general en el intervalo del 0 a aproximadamente el 0,5 por ciento en peso.

En una realización deseable de la presente divulgación, el copolímero de la composición de recubrimiento acuosa de endurecimiento rápido no está carboxilado. En un aspecto preferente de la presente divulgación, el copolímero consiste esencialmente en monómeros de (met)acrilato.

Dentro del ámbito de la presente divulgación se encuentran otras realizaciones en las que el copolímero usado no estaría clasificado como un copolímero de (met)acrilato. Otros tipos de copolímero que pueden usarse incluyen, por ejemplo, combinaciones de monómeros aromáticos de vinilo con monómeros de (met)acrilato, tales como, por ejemplo, los acrilatos de estireno, y de monómeros aromáticos de vinilo con monómeros de dieno conjugado, tales como, por ejemplo, copolímeros de estireno-butadieno. Estos copolímeros pueden estar carboxilados o no carboxilados.

En una realización de la presente divulgación, la composición de recubrimiento acuosa comprende una dispersión acuosa estabilizada aniómicamente de un copolímero que comprende en forma polimerizada una mezcla de polimerización, en la que los monómeros de la mezcla de polimerización incluyen de aproximadamente el 1 al 100 por ciento en peso de uno o más monómeros de (met)acrilato, de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 4 por ciento en peso de uno o más monómeros de ácido (met)acrílico, de aproximadamente el 1 al 100 por ciento en peso de uno o más monómeros etilénicamente insaturados que no son monómeros de (met)acrilato o monómeros de ácidos carboxílicos alifáticos alfa, beta-etilénicamente insaturados, de aproximadamente el 0,1 al 4 por ciento en peso de monómeros de ácidos carboxílicos alifáticos alfa, beta-etilénicamente insaturados que no son monómeros de ácido (met)acrílico o una mezcla de los mismos. Otra realización preferente de la composición de recubrimiento acuosa de endurecimiento rápido incluye una dispersión acuosa estabilizada aniómicamente de un copolímero, en la que el copolímero en forma polimerizada tiene una mezcla de polimerización que contiene dos o más monómeros etilénicamente insaturados en la que, en base al peso total de todos los monómeros etilénicamente insaturados presentes en la mezcla de polimerización, del 0 al 4 por ciento en peso de los monómeros son monómeros de ácidos carboxílicos alifáticos alfa, beta-etilénicamente insaturados;

Un polímero particularmente deseable con una Tv preferente para usar en las composiciones de la presente divulgación puede obtenerse a partir de la polimerización de los monómeros de una mezcla de polimerización en la que la mezcla de polimerización, en base a 100 partes en peso seco de los monómeros polimerizados, comprende de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 60 por ciento de un monómero blando, tal como, por ejemplo, acrilato de butilo, acrilato de etilhexilo, butadieno o una mezcla de los mismos, y de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 70 por ciento, en base a 100 partes en peso seco de los monómeros polimerizados, de un monómero duro, tal como, por ejemplo, metacrilato de metilo, estireno o una mezcla de los mismos. De forma deseable, un monómero blandos cuyo homopolímero tenga una Tv inferior a aproximadamente -20 °C se copolimeriza con un monómero duro cuyo homopolímero tenga una Tv superior a aproximadamente 80 °C.

El copolímero puede fabricarse, de forma deseable, por ejemplo, cargando los ingredientes monoméricos, agua y un tensioactivo (si se usa) en un recipiente de reacción, purgando el recipiente de reacción con un gas inerte, tal como, por ejemplo, nitrógeno, para eliminar esencialmente todo el oxígeno del recipiente de reacción y calentando el recipiente de reacción a la temperatura de reacción, generalmente de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 100 °C. Cuando el recipiente de reacción alcanza la temperatura de reacción deseada, se añade después un iniciador al recipiente de reacción y se continúa con la reacción durante aproximadamente 2 horas a aproximadamente 4 horas. Después de que la reacción haya continuado, el recipiente de reacción se enfría. Esta síntesis proporciona una composición copolimérica acuosa que comprende el copolímero en agua. En algunos casos, la composición puede tener el aspecto de un líquido lechoso, mientras que en otros casos la composición puede tener el aspecto de una solución transparente.

El proceso de producción del copolímero puede incluir el uso de un germen que puede ser un (met)acrilato, poliestireno y cualquier otro germen útil para controlar el tamaño de partícula último del copolímero producido, o útil de cualquier otro modo en la producción del mismo. Como es bien conocido en la técnica, la regulación del germen inicial puede usarse para controlar el intervalo de tamaños de partícula del copolímero producido. Los tamaños de partícula del copolímero útiles se encuentran en el intervalo de aproximadamente 70 nm (700 angstroms) a aproximadamente 1 μm (10.000 angstroms).

Pueden usarse compuestos tensioactivos aniónicos, no iónicos y anfóteros, también denominados surfactantes, en el proceso de síntesis del copolímero. No obstante, en algunos casos, no se usa tensioactivo. Ejemplos de

tensioactivos aniónicos, no iónicos y anfóteros son el tensioactivo con la denominación comercial SIPONATE® A246L de Rhone-Poulenc, tensioactivos de polioxietilentalquilfenol y N,N-bis-carboxietil-lauramina, respectivamente. Otro tensioactivo útil es DOWFAX®2EP, la sal de sodio de feniléter dodecilado sulfonado, que está disponible de Dow Chemical Company, Midland, Mich. 48640, EE.UU..

5 Las clases preferentes de compuestos tensioactivos son aquellas en las que el catión está derivado de una base volátil, más que de una base fija, tales como, por ejemplo, la sal de amonio de feniléter dodecilado sulfonado. Generalmente, cuando se incluye un compuesto tensioactivo, es deseable que la composición de recubrimiento acuosa de endurecimiento rápido contenga del 0 a no más de aproximadamente el 1 por ciento en peso de uno o  
10 más compuestos tensioactivos, y preferentemente contiene de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 0,5 por ciento en peso de uno o más compuestos tensioactivos, en la que los porcentajes en peso se basan en el peso total de monómeros presentes en la mezcla de polimerización.

15 Los iniciadores típicos incluyen fuentes de radicales libres generados térmicamente, tales como peroxidisulfatos, conocidas en la industria, como persulfatos, perfosfatos y peróxido de hidrógeno. Generalmente, el iniciador se usa en una concentración de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 partes por cien partes de monómeros en peso (pcm) y preferentemente en una concentración de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 1,0 pcm. Una clase preferente de iniciadores son aquellos en los que el catión, si está presente, está derivado de una base volátil, tal como, por ejemplo peroxidisulfato de amonio.

20 Como con los tensioactivos e iniciadores, cuando en sistemas de polimerización en emulsión, en particular, es deseable incluir otros diversos componentes de formulación de polímeros, las clases preferentes de estos componentes serán las que no aumentan la carga de sal no volátil de la composición final. La expresión "carga de sal no volátil" significa aquellos componentes iónicos cuyo catión no es un catión que contiene una base volátil, tal como, por ejemplo, el ión sodio o el ión potasio. Los cationes que contienen bases volátiles son preferentes como  
25 constituyentes de componentes iónicos para usar en las composiciones de recubrimiento acuosas de endurecimiento rápido de la presente divulgación. Es deseable que la carga de sal no volátil de la composición de recubrimiento acuosa de endurecimiento rápido no sea superior al 2 por ciento en peso, de forma más deseable que no sea superior al 1,5 por ciento en peso, y preferentemente que sea de 0 a no más de aproximadamente el 1 por  
30 ciento en peso, en la que el porcentaje en peso se basa en el peso total de monómeros en la mezcla de polimerización.

Otros componentes que pueden ser útiles en algunas composiciones incluyen dispersantes, espesantes, desespumantes, biocidas, materiales ignífugos, antioxidantes y estabilizantes UV. En una realización de la  
35 divulgación, estos componentes están esencialmente exentos de triazoles.

La dispersión de la presente divulgación también puede prepararse, por ejemplo, mediante un proceso de polimerización de adición retardada. Normalmente, el proceso de polimerización de adición retardada incluye la  
40 formación de una mezcla de monómeros que contiene aproximadamente el 20 a aproximadamente el 80 por ciento en peso de monómeros blandos, aproximadamente el 20 a aproximadamente el 80 por ciento en peso de monómeros duros y del 0 a aproximadamente el 5 por ciento en peso de monómeros de ácido carboxílico olefínico.

Se añade agua a un reactor y se calienta, generalmente a aproximadamente 70 °C a aproximadamente 90 °C, mientras que preferentemente se purga el reactor con un gas inerte, tal como nitrógeno, para eliminar  
45 sustancialmente todo el oxígeno del reactor. Después se añade un catalizador al reactor. Preferentemente, se añade un sitio para la polimerización, es decir, un tensioactivo y/o un germen que contiene tensioactivo, al reactor antes, simultáneamente o después de la adición de catalizador para formar una carga de reactor. Después de la adición del catalizador y el sitio para la polimerización, se inicia después la adición retardada de la mezcla de monómero. La reacción siguiente forma un ejemplo de la dispersión de la presente divulgación. La adición de la mezcla de  
50 monómeros abarca normalmente hasta aproximadamente 4 horas. Durante la adición retardada de la mezcla de monómeros, se añade también normalmente catalizador adicional al contenido del reactor.

En un procedimiento de síntesis alternativo, se añade al reactor una porción, por ejemplo de hasta aproximadamente la mitad de la mezcla de monómero, al comienzo de la reacción junto con la adición del catalizador inicial y/o del  
55 germen y/o del tensioactivo.

Después de completar la adición de la mezcla de monómeros, se añade habitualmente más catalizador, mientras se mantiene la emulsión a la temperatura de reacción elevada que asegura que sustancialmente todos los monómeros se polimerizan. Se puede usar el mismo catalizador siempre que se use uno. Los ejemplos de catalizadores  
60 incluyen, pero sin limitación, hidroperóxido de t-butilo, persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno y mezclas de los mismos.

Para estabilizar la emulsión, normalmente cerca del final de la adición de la mezcla de monómeros, se ajusta el pH de la emulsión a un valor superior a un pH de aproximadamente pH 7. Ajustando el pH en el intervalo de  
65 aproximadamente pH 7 a aproximadamente pH 11 se neutralizan sustancialmente los grupos de ácido carboxílico olefínicos en el polímero.

El pH de la emulsión puede ajustarse ventajosamente desde aproximadamente 30 minutos antes hasta aproximadamente 30 minutos después de completar la adición de la mezcla de monómeros. De forma deseable, el ajuste del pH tiene lugar dentro de un periodo de aproximadamente 15 minutos después de completar la adición de la mezcla de monómeros. Como alternativa, la dispersión puede dejarse enfriar a temperatura ambiente después de haber añadido toda la mezcla de monómeros y el catalizador. Después, se ajusta el pH de la dispersión enfriada. Normalmente, se usa una base volátil en cada caso en el que se ajusta el pH de la dispersión.

La expresión "base volátil", tal como se usa en el presente documento, pretende incluir un compuesto orgánico o inorgánico que sea una base débil o fuerte y que tenga una presión de vapor lo suficientemente alta como para permitir su evaporación o para eliminarlo por volatilización de otro modo de las composiciones acuosas, que sean realizaciones de la presente divulgación de modo que una formulación que contiene pigmento preparada a partir de la composición no tenga un tiempo de recogida según la norma ASTM D711 de 20 minutos o inferior, o, en el caso de una composición de recubrimiento acuosa de endurecimiento rápido exenta de pigmento, de modo que una película colada de la composición tenga una calificación de la medida de la velocidad de endurecimiento de al menos 5 dentro de un periodo de 20 minutos, medida según el ensayo de calificación de la medición de la velocidad de endurecimiento descrito más adelante, teniendo lugar dichos resultados usando una cantidad eficaz de base volátil.

Para las diversas realizaciones, es ventajoso el uso de componente de base volátil de la composición para realizar este ajuste del pH. Normalmente, esto requerirá añadir una cantidad de base volátil que sea al menos el 0,2 por ciento en peso en base a 100 partes en peso de sólidos del copolímero de la composición de recubrimiento acuosa de endurecimiento rápido acabada. Preferentemente, la cantidad de base volátil añadida es al menos aproximadamente el 0,3 por ciento en peso y, en algunos casos, es preferente que la cantidad sea al menos aproximadamente el 0,5 por ciento en peso. No se añade más del 5 por ciento en peso de una base volátil, en base a 100 partes en peso de sólidos secos del copolímero de la dispersión acuosa estabilizada aniómicamente. Es preferente que la cantidad de base volátil sea aproximadamente el 3 por ciento en peso o inferior, más preferentemente el 2 por ciento en peso o inferior, incluso más preferentemente el 1,5 por ciento en peso o inferior. La composición terminada contiene una cantidad de base volátil que es del 0,2 al 5 por ciento en peso de la composición acabada, en base a 100 partes en peso de sólidos del copolímero. De forma más deseable, la cantidad de base volátil será del 0,2 a aproximadamente el 3 por ciento en peso de la composición acabada, en base a 100 partes en peso de sólidos del copolímero de la dispersión acuosa estabilizada aniómicamente, preferentemente de aproximadamente el 0,2 a aproximadamente el 2 por ciento en peso, más preferentemente del 0,3 a aproximadamente el 1,5 por ciento en peso.

Ejemplos de bases volátiles se seleccionan del grupo que consiste en bases que contiene amina, bases que contienen hidróxido y mezclas de las mismas. Son bases típicas dimetilamina, dietilamina, aminopropanol hidróxido de amonio y -amino-2-metil-1-propanol, siendo las bases más volátiles las más deseables y siendo preferente el hidróxido de amonio. En una realización preferente, la composición comprende de aproximadamente el 0,3 a aproximadamente el 2,0 por ciento en peso de una base volátil, en base a 100 partes en peso de sólidos del copolímero.

En otra realización, en la que es deseable tener un contenido de base volátil mínimo, puede usarse una cantidad limitada de una base fija en la composición, que es generalmente de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 1,0 por ciento en peso, en base a 100 partes en peso de los sólidos del copolímero secos de la dispersión acuosa estabilizada aniómicamente de la composición y, preferentemente, de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 0,7 por ciento en peso, en base a 100 partes en peso de los sólidos del copolímero secos de la dispersión acuosa estabilizada aniómicamente de la composición. Esto puede realizarse mediante la adición de una base fija en el proceso de polimerización o en el proceso de neutralización, o como consecuencia del uso de algún componente de polimerización en forma de sal en la que el catión no sea volátil, tal como, por ejemplo, la sal de sodio de un tensioactivo aniónico, seguido después de la polimerización por un ajuste del pH con una base volátil. Las bases fijas deseables para usar en realizaciones de la presente divulgación incluyen hidróxidos de sodio y de potasio, siendo preferente el hidróxido de sodio.

Cuando se usa una base fija en la composición, la cantidad de base volátil usada generalmente está reducida con respecto a la que se usaría de otro modo siendo, normalmente, de aproximadamente el 2 % en peso, en base a 100 partes en peso de sólidos de copolímero secos de la dispersión acuosa estabilizada aniómicamente de la composición, o inferior, preferentemente de aproximadamente el 1,5 por ciento en peso o inferior, más preferentemente de aproximadamente el 1 por ciento en peso o inferior.

En algunos casos, puede ser no deseable el olor relativamente fuerte de amoniaco asociado con una composición que contiene una concentración relativamente alta de amoniaco. En esta circunstancia, puede ser posible reducir el contenido de amoniaco usando un componente de base volátil que sea una mezcla de bases volátiles, tal como, por ejemplo, una mezcla de hidróxido de amonio (amoniaco) y una base orgánica menos volátil, tal como, por ejemplo, aminometilpropanol.

Normalmente, la base orgánica de la base volátil mixta sería al menos de aproximadamente el 0,25 por ciento en

peso, de forma deseable de hasta aproximadamente el 0,5 por ciento en peso, pero probablemente no más de aproximadamente el 1 por ciento en peso. Como con la adición de pequeñas cantidades de composiciones que contienen base fija, las composiciones con una base volátil mixta usarían una cantidad menor de hidróxido de amonio que si estuviera la base sola, normalmente de aproximadamente el 2 por ciento en peso, en base a 100 partes en peso de sólidos de copolímero secos de componente de la composición, o inferior, preferentemente de aproximadamente el 1,5 por ciento en peso o inferior, más preferentemente de aproximadamente el 1 por ciento en peso o inferior.

La adición del componente de base volátil tal como se ha descrito anteriormente tiene como consecuencia generalmente un aumento del pH de la composición suficiente para que el pH de la composición de recubrimiento acuosa de endurecimiento rápido terminada tenga un pH que sea al menos un pH 8, de forma deseable al menos aproximadamente un pH 9, preferentemente al menos aproximadamente un pH 9,5 y más preferentemente al menos aproximadamente un pH 9,8. No es necesario, y generalmente no es deseable, que el pH de la composición sea superior a aproximadamente un pH 12 y, ventajosamente el pH de la composición es de aproximadamente un pH 11 o inferior, preferentemente el pH de la composición es de aproximadamente un pH 10,8 o inferior, más preferentemente de aproximadamente un pH 10,5 o inferior. Por lo tanto, el intervalo de pH deseable para las composiciones de recubrimiento acuosas acabadas, incluidas las composiciones de recubrimiento acuosas de endurecimiento rápido es de un pH 8 a aproximadamente un pH 12, de forma más deseable de aproximadamente un pH 9,5 a aproximadamente un pH 11 y preferentemente de aproximadamente un pH 9,8 a aproximadamente un pH 10,5.

El proceso de polimerización proporciona una realización preferente de la dispersión acuosa de la presente divulgación. Para las diversas realizaciones, el ajuste del pH puede proporcionar la dispersión acuosa estabilizada aniónicamente de copolímero que se va a incluir en la composición de recubrimiento acuosa de endurecimiento rápido, junto con la adición de un tercer componente que es una poliimina. El contenido en sólidos de la dispersión es generalmente de al menos aproximadamente el 40 por ciento en peso en base a la dispersión acuosa total, preferentemente se encuentra en el intervalo de aproximadamente el 45 a aproximadamente el 70 por ciento en peso y más preferentemente en el intervalo de aproximadamente el 45 a aproximadamente el 60 por ciento en peso. Estos números no se ven afectados en gran medida por la adición de la poliimina, ya que normalmente se añade como una solución acuosa, siendo aproximadamente el 50 por ciento de la misma poliimida.

Pueden producirse látices adecuados usando técnicas convencionales de polimerización en emulsión. Así, por ejemplo, los monómeros que pueden usarse en el látex particular implicado normalmente se dispersan, con agitación suficiente para emulsionar la mezcla, en un medio acuoso que puede contener agentes emulsionantes conocidos tales como un tensioactivo, así como otros ingredientes usados de forma convencional en la técnica como coadyuvantes de polimerización, incluido un agente de transferencia de cadena convencional. Dichos monómero se someten después a la polimerización con la ayuda de una fuente convencional de generación de radicales libres, incluidos catalizadores de polimerización por radicales libres convencionales, radiación de activación u otros medios.

Los catalizadores de polimerización por radicales libres para usar en las polimerizaciones siguientes incluyen aquellos ya conocidos para promover la polimerización en emulsión. Entre dichos catalizadores se encuentran agentes oxidantes tales como peróxidos orgánicos, tales como hidroperóxido de t-butilo e hidroperóxido de cumeno, agentes oxidantes inorgánicos tales como peróxido de hidrógeno, persulfato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de amonio y catalizadores que, como catalizadores rédox, se activan en la fase acuosa, por ejemplo, mediante un agente reductor hidrosoluble.

Dichos catalizadores pueden usarse en una cantidad suficiente para provocar la polimerización, es decir, en una cantidad catalítica. En general, es suficiente una cantidad que varía de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 5 por ciento en peso en base al monómero total que se va a polimerizar. Como alternativa, pueden usarse otros medios de producción de radicales libres, tales como exposición a radiaciones de activación en vez de calor y/o compuestos catalíticos para activar la polimerización.

Los agentes emulsionantes adecuados que pueden usarse incluyen los emulsionantes aniónicos y no iónicos que se usan habitualmente en polimerización en emulsión. Habitualmente, se incluye al menos un emulsionante aniónico y también pueden estar presentes uno o más emulsionantes no iónicos. Los tipos representativos de emulsionantes iónicos son los sulfanatos de alquilarilo, alquilsulfatos de metal alcalino, los ésteres alquílicos de sulfonato, los jabones de ácidos grasos y similares. Ejemplos específicos de emulsionantes conocidos incluyen dodecibencenosulfonato de sodio, butilnaftalensulfonato de sodio, lauril-sulfato de sodio, dodecildifeniletterdisulfonato de disodio, sulfosuccinato de N-octadecildisodio y sulfosuccinato de dioctildisodio y, preferentemente, las correspondientes formas de sal de amonio. Dichos agentes emulsionantes pueden usarse en diversas cantidades siempre que se logre una emulsión adecuado para proporcionar partículas poliméricas dispersas que tengan el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula deseados. No obstante, en general, se usa ventajosamente una cantidad que varía de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 5 por ciento en peso en base al monómero total que se va a polimerizar.

También pueden usarse agentes de transferencia de cadena convencionales en la producción de látices y en etapas

de polimerización que usan un dieno conjugado alifático es preferente hacerlo. Los ejemplos de dichos mercaptanos de cadena larga son, por ejemplo, laurilmercaptano, dodecilmercaptano y otros agentes de transferencia de cadena conocidos.

- 5 También pueden usarse en los látices mencionados anteriormente ingredientes que se sabe en la técnica que son útiles para diversos propósitos específicos en polimerización en emulsión. Por ejemplo, cuando los constituyentes polimerizables para un látex dado incluyen un monómero de ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado, la polimerización en condiciones ácidas, es decir, el medio acuoso que tiene un valor del pH de aproximadamente un pH 2 a aproximadamente un pH 7, especialmente de aproximadamente un pH 2 a aproximadamente un pH 5. En  
10 tales casos, el medio acuoso puede incluir ácidos y/o sales para proporcionar el valor del pH deseado y posiblemente un sistema tamponado.

- Pueden prepararse los látices usando técnicas convencionales de polimerización en emulsión. Por ejemplo, en una realización de la presente divulgación, en un reactor equipado con bombas para suministrar monómero y  
15 alimentación acuosa se introducen agua y un látex de germen o un tensioactivo formador de micelas. El reactor se purga con nitrógeno y se calienta. Durante un periodo de varias horas, se añaden las corrientes de monómeros, así como una corriente que contiene agua, tensioactivo acuoso e iniciador de la polimerización. Siguiendo a la adición de las corrientes de monómero y las corrientes acuosas, la mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de reacción durante un tiempo de reacción para facilitar una reacción más completa antes del enfriamiento. El látex,  
20 después, puede destilarse con vapor para reducir la concentración de monómeros residuales.

- Para más información relacionada con la producción de composiciones y formulaciones de látex sintéticas que contienen polímeros véase "Emulsions: Theory and Practice," por P. Becher Reinhold, Nueva York (1959), "High Polymer Latices," por D.C. Blackley, Palmerton Publishing Co., Nueva York (1966), y "Emulsion Polymer  
25 Technology," por Robert D. Athey, Jr., Marcel Dekker, Inc. Nueva York (1991).

- Pueden usarse en las composiciones de la presente divulgación un número amplio de otros copolímeros y látices que contienen copolímeros. Los ejemplos incluyen los divulgados en las patentes de EE.UU. 6.075.079, 5.201.948, 5.213.901, 5.198.492, 5.185.396, 5.182.327, 5.173.534, 5.212.251, 5.059.456, 4.293.476, 4.666.777, 4.658.003,  
30 4.742.108, 4.644.032, 4.623.678, 4.087.572, 4.012.355, 5.236.991, 5.157.084, 5.045.576, 4.973.670, 4.972.018, 4.968.740, 4.962.154, 4.863.979, 4.857.631, 4.806.207, 4.508.869, 4.733.005 y 4.707.221

- Aunque las composiciones de la presente divulgación puede incluir un copolímero en el que para algunas composiciones puede usarse un único copolímero, está dentro del ámbito de la presente divulgación usar mezclas  
35 de copolímeros junto con los otros elementos de la composición. Por ejemplo, una realización preferente de la presente divulgación incluye un único copolímero junto con los otros elementos de la composición.

- Cuando se usa una mezcla de copolímeros en vez de un único copolímero, es deseable que uno o más de los copolímeros de la mezcla sean capaces de formar una película a temperatura ambiente, mientras que uno o más de  
40 otros copolímeros de la mezcla pueden ser más duros, es decir, las  $T_g$  de los copolímeros que no forman películas puede ser superiores a aproximadamente 40 °C. Para este componente de la mezcla, es posible que la  $T_g$  sea de hasta 50 °C, sea de hasta 60 °C, sea de hasta 70 °C, sea de hasta 80 °C, sea de hasta 90 °C, sea de hasta 100 °C o de hasta 130 °C.

- Las poliiminas son polímeros producidos por la polimerización de monómeros de imina que no contienen insaturación etilénica carbono-carbono, sino que más bien, contienen bien insaturación carbono-nitrógeno o existen como compuestos de anillo heterocíclicos. Como resultado, las poliiminas tienen átomos de nitrógeno en el esqueleto polimérico. Dependiendo del pH del sistema, estos átomos de nitrógeno en el esqueleto del polímero pueden protonarse, exactamente como estaría el átomo de nitrógeno de un grupo amino unido a un polímero. No  
50 obstante, debido a la disposición del átomo de nitrógeno en el esqueleto polimérico, existen diferencias significativas con la química de una amina lateral.

- La poliimina se usa en una cantidad eficaz suficiente para dar como resultado una composición de recubrimiento acuosa de endurecimiento rápido de la presente divulgación. La cantidad eficaz de poliimina usada ventajosamente es de 0,2 a 5 partes en peso, en base a 100 partes en peso de sólidos del copolímero de la dispersión acuosa estabilizada aniómicamente, preferentemente es de aproximadamente 0,3 a 3 partes y más preferentemente es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2 partes.  
55

- Las poliiminas adecuadas para usar en la composición de recubrimiento acuosa de endurecimiento rápido de la divulgación incluyen, por ejemplo, polietilenoiminas y polipropilenoiminas, de forma deseable con un peso molecular de al menos 250, preferentemente con un peso molecular de al menos aproximadamente 400, más preferentemente con un peso molecular de al menos aproximadamente 700. Cuando se usan poliiminas de peso molecular más bajo como constituyentes de la composición de endurecimiento rápido, la velocidad de endurecimiento se reduce.  
60

- El peso molecular de la poliimina no debe ser superior a 20.000, de forma deseable no superior a aproximadamente 10.000, de forma más deseable no superior a aproximadamente 5.000, preferentemente no superior a 3.000 y más  
65

preferentemente no superior a aproximadamente 2.000. Cuando se usan poliaminas de peso molecular más alto como constituyentes de la composición de endurecimiento rápido, la viscosidad de la composición aumenta y las composiciones son más difíciles de usar.

- 5 Intervalos para el peso molecular del componente de poliimina de la composición son de 250 a 20.000, de forma deseable de aproximadamente 400 a aproximadamente 10.000, de forma más deseable de aproximadamente 400 a aproximadamente 3.000 y preferentemente de aproximadamente 700 a aproximadamente 2.000.

10 Poliiminas preferentes para usar en realizaciones de la composición de la presente divulgación incluyen polietilenimina (PEI) que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 2.000. El material está disponible de BASF como LUPASOL®G-35, N° CAS 9002-98-6. Otras PEI comercialmente disponibles incluyen LUPASOL®FG con un peso molecular promedio de aproximadamente 800 y LUPASOL®G-20 con un peso molecular de aproximadamente 1.300.

- 15 Generalmente, los pesos moleculares de las PEI se han determinado mediante técnicas de dispersión de la luz.

20 Para las diversas realizaciones, la composición de recubrimiento acuoso de endurecimiento rápido pueden prepararse mezclando la poliimina con la dispersión acuosa estabilizada aniónicamente a la que se ha añadido la base volátil tal como se discute en el presente documento. Esto puede realizarse de un modo conveniente, pero la adición de la poliimina como una solución acuosa, por ejemplo, aproximadamente el 50 por ciento en peso de poliimina, es ventajosa. Puede añadirse el triazol en un punto conveniente en la preparación de la composición. En una realización, el triazol puede añadirse a los otros componentes de la composición durante la preparación de una pintura, por ejemplo una pintura de tráfico, que contendrá la composición.

- 25 Si se desea, pueden incorporarse a las composiciones de recubrimiento de la presente divulgación uno o más aditivos convencionales para modificar las propiedades de las mismas. Los ejemplos de estos aditivos incluyen, pero sin limitación, espesantes, dispersantes, pigmentos, tintes y/o colorantes, biocidas, antiespumantes, abrillantadores ópticos, agentes de fuerza humectante, lubricantes, agentes de retención de agua, reticulantes, tensioactivos, agentes tampón convencionales y similares. En una realización, la composición está en forma de una pintura y pueden formularse según métodos conocidos por los expertos en la técnica. Debido a las propiedades de resistencia a la deposición sorprendentemente buenas impartidas por el triazol, la composición de la presente divulgación puede usarse ventajosamente en formulaciones de pintura de tráfico de endurecimiento rápido.

35 Ventajosamente, las composiciones divulgadas pueden dar como resultado una reducción de la deposición de al menos el 10 %, preferentemente de al menos aproximadamente el 25 %, más preferentemente de al menos aproximadamente el 50 % e incluso más preferentemente de al menos aproximadamente el 75 %. Para los fines de la presente divulgación, la expresión "reducción en la deposición" se refiere al grado de reducción de la deposición calculado más adelante en el presente documento.

40 Tal como se menciona en el presente documento, la composición de la presente divulgación puede usarse ventajosamente en aplicaciones en las que la deposición en superficies que contienen metales ha sido un problema. Ejemplos de algunos de los metales usados más comúnmente para equipamiento industrial, que incluyen, por ejemplo, tanques y tuberías, son acero inoxidable, acero al carbono, cobre y aluminio. Estos y otros tipos de metales entran en contacto a menudo con látex o formulaciones que contienen látex durante su producción, procesamiento, almacenamiento o aplicación. Los aceros se designan por grado, tipo y clase. El grado se usa para indicar la composición química, el tipo se usa para indicar la práctica de desoxidación y la clase se usa para describir algunos otros atributos tales como nivel de fuerza o la homogeneidad de la superficie. ASTM o ASME son las especificaciones más ampliamente usadas para productos de acero en EE.UU.; sin embargo, los términos de grado, tipo y clase se usan de forma de algún modo intercambiable. El acero inoxidable es conocido por su resistencia sobresaliente a la corrosión y es principalmente una aleación de hierro, cromo y níquel con un contenido muy bajo de carbono. 18-8 es una designación genérica que se usa para indicar aceros inoxidables tales como 302, 303, 304, 305, 384 que tienen composiciones que contienen aproximadamente el 18 % de cromo y el 8 % de níquel. Acero inoxidable 316 es a menudo el metal de elección para contacto con agua y está compuesto por el 67,9 % de Fe, el 17 % de Cr, el 12 % de Ni, el 3,0 % de Mo y solo el 0,10 % de C en peso. Los aceros al carbono tienen una resistencia a la corrosión inferior a los aceros inoxidables con contenidos de carbono en el intervalo de aproximadamente 0,3-1,1 %. También contienen menos del 1,65 % de Mn, el 0,60 % de Si y el 0,60 % de Cu mientras que los aceros de aleación tienen niveles superiores de estos tres elementos. En oposición a estos se encuentran el hierro forjado, que contiene el 98,5 % de Fe con el 1,5 % de C, y el hierro colado que presenta el 97 % de Fe con el 3 % de carbono.

60 Casi todo el acero al carbono que se expone al ambiente externo está cincado o galvanizado en caliente (también un recubrimiento de cinc). Los grados comunes de acero de carbono que están cincados son Acero de grado 2 (acero con baja concentración de carbono), Acero de grado 5 (acero con una concentración de carbono media) y Acero de grado 8 (acero de aleación con una concentración de carbono media). Debido a que el acero galvanizado tiene un recubrimiento más grueso que el acero cincado, el acero galvanizado también es más resistente a la corrosión.

65

Otros metales que se usan ocasionalmente en aplicaciones de exterior y algunas aplicaciones industriales internas incluyen latón, bronce, bronce de silicona y aluminio. El latón y el bronce son aleaciones de cobre, pero también contienen algo de cinc. La composición de un latón amarillo típico es el 67 % de Cu y el 33 % de Zn, mientras que el latón naval es el 60 % de Cu, el 39 % de Zn y el 1 % de Sn. El bronce se usa a menudo en aplicaciones marítimas y tiene una fuerza superior y una resistencia a la corrosión superior al latón. Una composición típica de bronce en agua salina es el 45 % de Cu, el 33 % de Ni, el 16 % de Sn y el 5,5 % de Zn.

#### Realizaciones específicas

Los ejemplos siguientes se proporcionan para ilustrar la presente divulgación y no deberían considerarse como limitantes en ámbito. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

#### MÉTODOS DE ENSAYO

pH

El pH se mide en látices y pinturas a temperatura ambiente usando un pH-metro Cole Parmer pH 100 Series con compensación de autotemperatura.

Viscosidad Brookfield

Esta viscosidad se mide en látices y pinturas usando un viscosímetro digital Brookfield DV-II+ (disponible de Brookfield Engineering Laboratories, Inc., Stoughton, Massachusetts, EE.UU.). Las determinaciones de la viscosidad se realizan bien en viales de centelleo de 20 ml o en botes recubiertos de ½ pinta (0,237 litros). Las mediciones se realizan a temperatura ambiente con una velocidad del instrumento de 30 rotaciones por minuto (rpm) usando el huso apropiado que proporciona lecturas del par de torsión entre el 10-100 %.

#### Consistencia de la pintura

Esta viscosidad se mide según la norma ASTM D562 usando un viscosímetro digital Brookfield Modelo KU-1 disponible de Brookfield Engineering. Este instrumento usa el mismo huso de paleta y velocidad de rotación que un viscosímetro Stormer y la lectura de la viscosidad se da también en unidades Krebs (KU). Todas las mediciones se realizan a 25 °C en un bote de ½ pinta (0,237 litros).

No captación

Esta medición de tiempo de secado se realiza usando la norma ASTM D711. Las aplicaciones del látex o la pintura se realizan en vidrio usando un aplicador de película a distancia de 254 μm (10 mil). En este ensayo, se inicia un cronómetro y se hace rodar una rueda sin guía sobre el recubrimiento repetidamente a intervalos de 1 minuto hasta que el recubrimiento no se adhiera a la rueda. El número de minutos transcurridos se registra como el tiempo de secado hasta la no captación.

#### Seco al toque

Esta medición del tiempo de secado se realiza mediante aplicaciones del látex o pintura usando un aplicador de película a distancia de 76,2 μm (3 mil) sobre una tabla Leneta negra sellada. Se inicia un cronómetro inmediatamente y el tiempo de secado se determina tocando periódicamente con un dedo el recubrimiento a intervalos de 15 segundos hasta que no haya transferencia de líquido y la superficie no sea pegajosa. El tiempo transcurrido se registra como el tiempo de secado al toque de 76,2 μm (3 mil).

#### Estabilidad del látex al calor y al envejecimiento

Este ensayo se realiza disponiendo 2 ml de látex en un vial de 3 ml con tapa. El látex tapado se dispone después en un horno a 80 °C. A intervalos de un día, el vial se retira, se enfría a temperatura ambiente y se examina poniéndolo varias veces al revés y al derecho para determinar si el contenido es aún fluido. El número de días hasta la solidificación se registra como la estabilidad del látex al calor y al envejecimiento. El ensayo se detiene a los 14 días.

#### Estabilidad de la pintura al calor y el envejecimiento - Método A

Este ensayo se realiza disponiendo 18 ml de pintura de látex en un vial de centelleo de 20 ml con tapa. El vial con látex se dispone en un horno de convección a 50 °C y se retira a intervalos de 24 horas para su examen. A cada intervalo temporal, la muestra se deja enfriar a temperatura ambiente y después se realiza la medición de la viscosidad con un Brookfield DV-II+ usando el huso N° 4 a 30 rpm. Se realiza un gráfico de la viscosidad frente al tiempo para proporcionar una indicación relativa de la estabilidad al calor y el envejecimiento. Si tiene lugar la gelificación de la muestra, el tiempo de gelificación también se registra.

Estabilidad de la pintura al calor y el envejecimiento - Método B

Este método se realiza con la pintura en botes de ½ pinta (0,237 litros) dejando aproximadamente 0,5 pulgadas (1,27 centímetros) de espacio libre en la parte superior. El bote de pintura sellado se dispone en un horno a 50 °C y se retira diariamente para su examen. Si el látex gelifica, el tiempo transcurrido en días se registra como la estabilidad al calor y el envejecimiento. Los botes se analizan de este modo durante un periodo de hasta 14 días.

Medición de la velocidad de endurecimiento

La expresión "composición de recubrimiento acuosa de endurecimiento rápido", tal como se usa en el presente documento, se define como una composición en la que una película colada de la composición tiene una calificación de medida de la velocidad de endurecimiento de al menos 5 en un periodo de 20 minutos después de la colada, medida a una temperatura de 25 °C y una humedad relativa del 50 %.

Se moldea una película de la composición que se va a analizar en una superficie de vidrio con una barra de aplicación de 0,51 mm (20 mil). La velocidad de endurecimiento de la composición se determina después analizando con el dedo las películas de secado en condiciones ambientales de temperatura de 25 °C y una humedad relativa del 50 por ciento. Este ensayo debe realizarse en aire en reposo. La composición se clasifica cada 10 minutos en la escala de calificación de 1 a 8 tal como sigue:

1. composición húmeda, fluye fácilmente.
2. película sobre la composición húmeda, la película es pegajosa.
3. pasta espesa, la composición no fluye.
4. la composición es una pasta ligeramente dura muy densa.
5. la composición no es pegajosa ni está húmeda, pero es receptiva a la huella del dedo con una presión suave, blanda cuando se retuerce o se estira de ella.
6. la composición es receptiva a la huella del dedo solo con una presión firme.
7. la composición es dura, no es receptiva a la huella del dedo, es turbia/blanca.
8. la composición es dura y transparente.

Ensayo de deposición

Se usa un método gravimétrico para determinar la cantidad de deposición de látex que tiene lugar cuando el látex o la composición que contiene látex se ponen en contacto con una superficie metálica. El aparato de ensayo consiste en una celda cerrada que contiene una cantidad pesada de látex o pintura. Una muestra de metal pesada se sumerge después parcialmente en el látex dispuesto en la celda cerrada durante un periodo de tiempo de ajuste. Al retirar la muestra de metal, la pérdida de humedad del látex o de la pintura en la celda (deposición en húmedo) y la cantidad de látex o pintura secos depositada sobre el sustrato metálico (deposición en seco) se determinan gravimétricamente. La relación de estas dos pesadas proporciona los sólidos depositados promedio.

Se usan pernos o tirafondos comerciales para los sustratos metálicos de ensayo. Estos son sustratos metálicos de ensayo preferentes debido a que tienen un área superficial grande por unidad de volumen, son uniformes en tamaño y geometría y fáciles de obtener, son de bajo coste, no requieren preparación, tienen una geometría roscada que retiene la deposición, tienen una geometría y un tamaño que permite volúmenes pequeños de líquidos de muestra para el ensayo y están disponibles en una diversidad de tipos metálicos en una geometría dada. Los pernos y los tirafondos roscados comunes de 2 pulgadas (5,08 centímetros) de longitud y ¼ de pulgada (0,635 centímetros) de diámetro son la geometría de ensayo estándar. Se usan pernos roscados de cabeza hexagonal totalmente roscados de acero cincado, acero galvanizado en caliente y construcción de bronce sólida para la mayor parte de ensayos de estabilidad en metales. Como el latón no está disponible comúnmente en una configuración de cabeza hexagonal, se usan tornillos de máquina de latón sólidos totalmente roscados con cabezas planas o de cazoleta ranuradas. El eje del tornillo de la máquina de latón es idéntico a los pernos de cabeza hexagonal del mismo diámetro. Los pernos roscados de 2 pulgadas (5,08 centímetros) y los tornillos de la máquina tienen roscas estándar de 7,87 roscas/cm (20 roscas/pulgada) para diámetros de ¼ de pulgada (0,635 centímetros). La designación común para esta geometría es 1/4 20 X 2. Los pernos roscados de cabeza hexagonal (a menudo denominados tirafondos) de construcción de acero con cinc y acero galvanizado también se usan para ensayos de metales y tienen una geometría preferente para estos metales. Los tirafondos de cabeza hexagonal de 2 pulgadas (5,08 centímetros) de ¼ de pulgada (0,635 centímetros) de diámetro tienen roscas que son más anchas (10 roscas/pulgada) y profundas que los pernos roscados. A diferencia de los pernos, que tienen un extremo relativamente plano, los tirafondos tienen un extremo puntiagudo y están diseñados para anclarse a sustratos de madera.

Las celdas de ensayo para contener los metales de ensayo son viales de centelleo desechables de vidrio de 20 ml con tapas de plástico. Estas celdas se usan debido a que son lo suficientemente grandes como para contener los metales de ensayo de 2 pulgadas (5,08 centímetros) cuando se tapan, fáciles de sellar, transparentes, de bajo coste, inertes y fácilmente disponibles. Las dimensiones de estos viales de centelleo son 60 mm de altura y 24 mm de DI con una abertura de cuello de 16 mm. Aunque estos viales contienen 20 ml cuando están llenos, solo se usaron 15 ml de muestra líquida para cada ensayo para la inmersión parcial de los pernos a una profundidad de 32 mm. Con

15 ml de muestra líquida en el vial de centelleo, la profundidad de inmersión de un perno o tirafondo de ¼ de pulgada (0,635 centímetros) de diámetro es de 32 mm. El perno se extiende 28 mm sobre la superficie del líquido con la cabeza del perno o del tirafondo en la parte superior justo dentro del cuello del vial para posicionarlo y que sea fácil de retirar.

5 Lo siguiente es un procedimiento detallado de este método. Todas las pesadas son con un balance analítico de cuatro decimales.

1) Numerar y pesar ( $W_{M1}$ ) una serie de pernos o tirafondos. Los metales de ensayo son todos del mismo proveedor y el mismo lote para una serie de ensayos dada.

2) Inyectar 15,0 ml de muestra líquida a cada vial con una jeringa y después taponar el vial.

3) Pesar ( $W_{VL1}$ ) cada vial tapada que contiene los 15 ml de látex o pintura de látex.

4) Disponer un perno o tirafondo numerado correspondientemente en cada vial que contiene el látex o la pintura con la cabeza hacia arriba y la rosca hacia el extremo inferior. Volver a taponar el vial.

15 5) Dejar las muestras asentadas sin perturbarlas durante el tiempo de inmersión especificado. El periodo estándar es de 24 h.

6) Al finalizar el periodo de inmersión, retirar cuidadosamente cada perno o tirafondo con pinzas evitando el contacto del material depositado con el cuello o los lados del vial. Dejar que el látex libre gotee de nuevo al vial (habitualmente solo 1-3 gotas) y después disponer la cabeza de cada perno en una rejilla de metal con ranuras para el secado. Volver a taponar el vial.

20 7) Pesar ( $W_{VL2}$ ) cada vial tapado que contiene el látex o pintura no depositado remanente para determinar la "deposición en húmedo" ( $P_W$ ), siendo  $(P_W) = W_{VL1} - W_{VL2}$ .

8) Después de secar al aire los pernos con deposición durante 1 h, disponer la rejilla de metal que contiene los pernos en un horno con aire circulante a 120 °C durante 2 h. Retirar la rejilla metálica del horno y dejar que las muestras se enfríen a temperatura ambiente (aproximadamente 15 minutos).

25 9) Pesar ( $W_{M2}$ ) cada perno con deposición y después calcular "la deposición en seco" ( $P_D$ ), siendo  $P_D = W_{M2} - W_{M1}$ .

Dividiendo la deposición en seco ( $P_D$ ) entre la deposición en húmedo ( $P_W$ ) se obtienen "los sólidos depositados" ( $P_S$ ), siendo  $P_S = P_D / P_W * 100\%$ .

30 Para muestras de pintura depositadas, los pernos o tirafondos se enjuagan cuidadosamente con agua desionizada inmediatamente después de retirarlos de los viales. En este procedimiento, el perno se retira de la celda con pinzas y después se sumerge en un recipiente de agua desionizada. El perno se agita cuidadosamente en el recipiente tres veces y después se retira y se dispone en una rejilla de secado. Este procedimiento elimina cualquier pintura libre que no se haya depositado realmente. El látex o la pintura que se ha depositado realmente en el metal se vuelve insoluble en agua y permanece en las roscas durante el enjuague. Con metales de ensayo en su mayor parte inertes tales como aceros inoxidables de grados altos, es típico ver muy poco o nada de látex o pintura en las roscas cuando el metal se retira del vial. El enjuague suave eliminará normalmente el látex que no se haya realmente depositado. En consecuencia, el ensayo tiene más importancia cuando un metal susceptible de deposición, tal como acero cincado, se usa para el ensayo de deposición.

#### Reducción de la deposición

45 La invención tiene como resultado ventajosamente una reducción de la deposición sobre metales. Cuando se compara una composición para determinar su deposición con y sin triazol, la "reducción de deposición" (RP) se calcula usando la fórmula siguiente para la deposición en seco:  $\%RP = (P_{DC} - P_{DT}) / P_{DC} \times 100$ , en la que  $P_{DC}$  es la deposición en seco de la composición "control" (sin triazol) y  $P_{DT}$  es la deposición en seco para la composición con triazol.

#### MATERIALES

En los ejemplos se usaron los materiales siguientes.

55 Látices: Látex DT211 UCAR™, látex DT250 UCAR™, látex DT400 UCAR™ (The Dow Chemical Company).

Triazoles: benzotriazol (ReagentPlus, al 99 %, Aldrich), benzotriazol-sodio acuoso al 40 %, Wintrol B 40NA (Wincom Inc.), tolitriazol-sodio acuoso al 50 %, Wintrol T 50NA (Wincom Inc.) y benzotriazol-amonio. El benzotriazol-amonio se prepara haciendo reaccionar el benzotriazol ReagentPlus con un exceso de amoniaco acuoso, tiene un pH de 9,9 y está en una solución acuosa que tiene un 25 % de sólidos.

60 Biocida: DOWICIL® 75 (The Dow Chemical Company); Desespumante: DREW® L-493 (Drew Chemical, Division of Ashland Chemical); Propilenglicol (The Dow Chemical Company); Dióxido de titanio: TiPure R901 (DuPont); Dispersante: RHODIA® 226/35 (Rhodia); Carbonato de calcio: OMYACARB® 5 (Omya Corporation); Espesante: NATROSOL®250HBR (Aqualon, Division of Hercules); Coadyuvante de coalescencia: TEXANOL® (Eastman Chemical)

## ES 2 442 240 T3

Fórmula de pintura de ensayo

Material bruto	Sólidos (%)	Carga (g)
Aglutinante de látex	50,5	515,3
<b>Material bruto</b>	<b>Sólidos</b>	<b>Carga</b>
Dowcil 75	100,0	0,6
Drew L-493	100,0	2,2
Rhodia 226/35	35,0	8,5
Propilenglicol	0,0	22,4
1% Natrosol 250HBR	1,0	33,6
Ti-Pure R-900	100,0	112,0
Mezclar en el dispersador durante 3 minutos		
Omyacarb 5	100,0	890,5
Mezclar en el dispersador durante 4 minutos		
Texanol	0,0	23,5
Drew L-493	100,0	3,4
<b>Carga total</b>		<b>1612,0</b>

5 Los ejemplos siguientes son ilustrativos del proceso para la incorporación de triazol y para el ensayo de deposición en metales usando el ensayo de deposición:

Ejemplo 1 – Adición de toliltriazol-sodio a látex y ensayo de deposición sobre el acero cincado.

10 En un recipiente de 600 ml se cargan 400,0 g del látex DT250 UCAR™ con el 50 % de sólidos con un mezclado suave sobre un agitador de laboratorio. Se añaden 8,00 g de Wintrol T 50NA mediante una jeringa al látex con agitación. La concentración de toliltriazol-sodio (NaTTA) es el 1,0 % activa en base a sólidos de látex (ABOLS). El procedimiento se repite usando otras concentraciones de triazol, tal como se muestra en la tabla 1.

15 Una aplicación húmeda de 76,2 µm (3 mil) del látex con NaTTA es homogénea y está exenta de partículas de arena, de modo similar al mismo látex sin NaTTA. Se evalúan muestras de 15 ml del látex con y sin NaTTA usando el ensayo de deposición con tirafondos de acero cincado. Después de 24 h, los tirafondos se retiran y se comparan gravimétricamente para determinar la deposición de látex en el metal secando los tirafondos en un horno de convección a 120 °C durante 2 h. La deposición promedio en seco de los tirafondos sin NaTTA es de 1,004 g. La deposición promedio en seco de los tirafondos con NaTTA es 0,481 g, que es un 52 % de reducción con respecto a  
20 la deposición del látex de control sin NaTTA.

Ejemplos 2-5

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

Ejemplo 6 – Incorporación de toliltriazol-sodio (NaTTA) en pintura de látex y ensayo de deposición en metal.

30 Se prepara una pintura de tráfico cargando 350,0 g del látex NaTTA del ejemplo 1 en un recipiente de 1000 ml de acero inoxidable con un mezclado reducido sobre un dispersador de laboratorio de alta velocidad. Se añaden subsiguientemente con mezclado los componentes siguientes: 0,4 de biocida DOWICIL® 75, 3,8 g de antiespumante DREW® L-493, 5,8 g de dispersante de pigmento RHODIA® 226/375, 15,2 g de propilenglicol, 23,1 g de solución de espesante al 1 % de NATROSOL® 250 HBR, 76,1 g de dióxido de titanio Ti-Pure R900, 604,9 g de diluyente de carbonato de calcio OMYACARB® y 16,0 g de coadyuvante de coalescencia TEXANOL®. La pintura resultantes se  
35 mezcla durante 5 minutos a velocidad alta para mantener un vórtice moderado. Cuando se enfría a temperatura ambiente, la pintura tiene una viscosidad Stormer KU de 85KU y un pH de 10,6. Se prepara otra pintura de una forma idéntica usando el mismo lote de látex DT250 sin NaTTA añadido. Se evalúan muestras de 15 ml de la pintura con y sin NaTTA usando el ensayo de deposición con tirafondos de acero cincado. La deposición en seco de los tirafondos sin NaTTA es 5,21 g. La deposición en seco de los tirafondos con NaTTA es 0,72 g. La reducción de la  
40 deposición en la pintura con NaTTA con respecto a la pintura de control es del 86,2 %.

Ejemplos 7-30

El procedimiento del ejemplo 6 se repite sometido a varios cambios, que se muestran en la tabla 1 junto con los resultados del ensayo. Los resultados se resumen en la tabla 1.

5 Los datos de la tabla 1 ilustran las cantidades de deposición en seco ( $P_D$ ) obtenidas a hasta concentraciones de cuatro triazoles y el % de reducción de deposición (PR) obtenido al 1,0 % de concentración de triazol "activo en base a sólidos de látex" (ABOLS) en el látex o la pintura de látex. Las variables en esta tabla incluyen variación en el tipo de látex, lote de látex, tipo de pintura de látex, lote de pintura de látex, tipo de metal y tipo de triazol añadido en la

10 que BTA = benzotriazol, AmBTA = benzotriazol-amonio, NaBTA = benzotriazol-sodio, NaTTA = toliltriazol-sodio, ZPS = acero cincado HDGS = acero galvanizado en caliente.

Tabla 1

Ejemplo nº	Látex	Metal	Aditivo	Concentración de aditivo (% ABOLS)				% de reducción de deposición al 1,0 % de conc. de aditivo
				0*	0.5	1.0	1.5	
				Deposición en seco (g)				
1	DT250	ZPS	NaTTA	1,00	-	0,48	-	52,0
2	DT250	ZPS	BTA	0,71	0,30	0,17	0,12	76,1
3	DT250	Latón	BTA	0,46	0,11	0,11	0,11	76,1
4	DT211	HDGS	NaTTA	0,29	0,09	0,10	0,05	65,5
5	DT250	HDGS	NaTTA	0,29	0,09	0,03	-	89,7
6	DT250	ZPS	NaTTA	5,21	-	0,72	-	86,2
7	DT250	Latón	BTA	1,40	0,60	0,60	0,60	57,1
8	DT250	ZPS	AmBTA	5,20	2,80	1,70	1,70	67,3
9	DT250	ZPS	NaBTA	5,20	3,00	1,70	2,00	67,3
10	DT250	ZPS	NaBTA	4,84	-	1,38	-	71,5
11	DT250	ZPS	NaBTA	4,20	1,90	0,70	0,70	83,3
12	DT250	ZPS	NaBTA	4,70	-	1,70	-	63,8
13	DT250	ZPS	NaBTA	6,20	-	1,70	-	72,6
14	DT250	ZPS	NaBTA	6,20	4,00	2,50	-	59,7
15	DT250	ZPS	NaTTA	6,20	3,90	2,00	-	67,7
16	DT250	Latón	NaTTA	0,88	0,28	0,10	0,11	88,6
17	DT250	Latón	NaBTA	0,88	0,30	0,09	0,11	89,8
18	DT250	ZPS	NaTTA	5,80	4,10	2,40	-	58,6
19	DT211	ZPS	NaTTA	3,60	-	2,20	-	38,9
20	DT250	ZPS	NaTTA	5,40	-	3,00	-	44,4
21	DT211	Latón	NaTTA	1,46	-	0,11	-	92,5
22	DT211	ZPS	NaTTA	5,22	-	0,48	-	90,8
23	DT211	HDGS	NaTTA	4,88	-	1,81	-	62,9
24	DT250	latón	NaTTA	1,10	-	0,23	-	79,1
25	DT250	ZPS	BTA	4,20	1,90	1,00	1,10	76,2
26	DT250	HDGS	NaTTA	4,22	-	1,67	-	60,4
27	DT250	ZPS	NaTTA	4,20	-	2,80	-	33,3
28	DT250	ZPS	NaTTA	4,9	-	1,3	-	73,5
29	DT250	ZPS	NaTTA	4,9	-	1,8	-	63,3

30	DT250	ZPS	NaTTA	4,67	-	1,42	-	69,6
----	-------	-----	-------	------	---	------	---	------

\*No es una realización de la divulgación.

Ejemplos 31-39

- 5 En otra investigación de deposición de pintura en metales, se obtuvieron muestras de pintura de tráfico acuosas de el departamento Texas Department of Transportation (TxDOT), Materials and Pavement Section, Construction Materials Division, Austin, TX. Estas son muestras de lotes de producción comerciales de pintura fabricadas por productores de pintura de tráfico y enviadas al laboratorio de Texas DOT para la calificación de franjas de carreteras. En la tabla siguiente, se representan dos proveedores de pintura diferentes, ambos con pinturas de tráfico blanca y amarilla, y el látex de secado rápido en esas pinturas se especifica bien como Fastrack HD-21 A o bien como UCAR™ Latex DT400. La cantidad de sólidos de látex en cada pintura según especifica el TxDOT es el 16,1 % en peso en base a la pintura húmeda total. Cada muestra de pintura se divide en dos recipientes. A un recipiente se añade toliltriazol-sodio a una concentración del 1,0 % activa en base a sólidos de látex (ABOLS) en la pintura. Las pinturas con y sin toliltriazol-sodio se evalúan usando el ensayo de deposición y los resultados se muestran en la
- 10
- 15 tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo nº	Proveedor de pintura	Lote de producción	Color de pintura	Deposición en seco sobre ZPS (g)		% de reducción de deposición en seco
				Pintura suministrada*	Pintura con 1,0 % de NaTTA (ABOLS)	
31	Lab	-	Amarillo	2,442	1,028	57,9
32	A	1	Amarillo	3,517	0,729	79,3
33	A	2	Amarillo	3,578	0,674	81,2
34	A	3	Blanco	4,349	0,661	84,8
35	A	4	Blanco	4,016	0,660	83,6
36	B	1	Amarillo	0,582	0,082	86,0
37	B	2	Amarillo	0,410	0,045	89,0
38	B	3	Blanco	0,877	0,074	91,6
39	B	4	Blanco	1,066	0,075	93,0

\*No es una realización de la divulgación.

- 20 La descripción detallada anterior y los ejemplos se han proporcionado solamente para aclarar la comprensión. No deben entenderse limitaciones innecesarias a partir de los mismos. Las realizaciones de la divulgación no están limitadas a los detalles exactos mostrados y descritos, serán aparentes muchas variaciones para un experto en la técnica y estas están incluidas en la divulgación tal como se definen en las reivindicaciones.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición acuosa de recubrimiento, de endurecimiento rápido, que comprende:

5 una dispersión acuosa estabilizada aniómicamente de un copolímero, teniendo el copolímero en forma polimerizada una mezcla de polimerización que contiene dos o más monómeros etilénicamente insaturados en la que, en base al peso total de todos los monómeros etilénicamente insaturados presentes en la mezcla de polimerización, del 0 al 4 por ciento en peso de los monómeros son monómeros de ácido carboxílico alifáticos alfa, beta-etilénicamente insaturados;

10 0,2 a 5 partes en peso, en base a 100 partes en peso de sólidos del copolímero de la emulsión acuosa estabilizada aniómicamente, de una poliimina que tiene un peso molecular de 250 a 20.000 (determinado por dispersión de la luz);

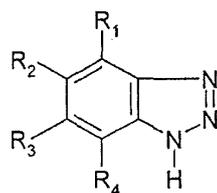
15 0,2 a 5 partes en peso, en base a 100 partes en peso de sólidos del copolímero de la emulsión acuosa estabilizada aniómicamente, de una base volátil para aumentar el pH de la composición a al menos un pH de 8; y

0,01 a 5 partes en peso de un triazol, en base a 100 partes en peso de sólidos del copolímero.

20 2. Una composición de la reivindicación 1, en la que el triazol está presente en una cantidad de 0,1 a 3 partes en peso, en base a 100 partes en peso de sólidos de polímero de látex.

3. Una composición de la reivindicación 1, en la que el triazol está presente en una cantidad de 0,25 a 1,5 partes en peso, en base a 100 partes en peso de sólidos de polímero de látex.

25 4. Una composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el triazol es un compuesto de la estructura:



30 en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo, arilo, halógeno, amino, alquilamino, dialquilamino, hidroxilo, nitro, acetamido, trifluorometilo, ácido sulfónico y ciano.

35 5. Una composición de la reivindicación 4, en la que R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son hidrógeno y R<sub>2</sub> es alquilo.

6. Una composición de la reivindicación 4, en la que el triazol comprende tolitriazol.

7. Una composición de la reivindicación 4, en la que el triazol comprende benzotriazol.

40 8. Una composición de la reivindicación 4, en la que el triazol comprende al menos una sal de triazol de metal alcalino.

9. Una composición de la reivindicación 8, en la que el triazol comprende sodio-tolitriazol.

45 10. Una composición de la reivindicación 8, en la que el triazol comprende sodio-benzotriazol.

11. Una composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el triazol comprende un amonio-triazol.

50 12. Una composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el triazol comprende amonio-benzotriazol, amonio-tolitriazol o ambos.

13. Un método de preparación de la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, que comprende:

55 preparar la dispersión acuosa estabilizada aniómicamente del copolímero mediante polimerización de los dos o más monómeros etilénicamente insaturados;

añadir la base volátil a la dispersión acuosa estabilizada aniómicamente del copolímero para ajustar el pH de la dispersión acuosa estabilizada aniómicamente;

60 añadir la poliimina a la dispersión acuosa estabilizada aniómicamente con el pH ajustado; y

añadir el triazol para preparar la composición.