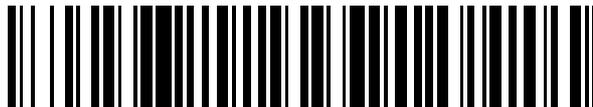


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 451 511**

51 Int. Cl.:

C09D 7/12 (2006.01)

C09D 177/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2009 E 09721113 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 2260078**

54 Título: **Aglutinante para pintura de secado al aire que comprende derivado de silicio unido a nanopartícula de ácido graso insaturado**

30 Prioridad:

14.03.2008 NO 20081357

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

27.03.2014

73 Titular/es:

**SINVENT AS (100.0%)
7465 Trondheim, NO**

72 Inventor/es:

**HELLAND, TINA;
MARSTOKK, OLAV;
MÄNNLE, FERDINAND;
SIMON, CHRISTIAN y
JUAN, YANG**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 451 511 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

Aglutinante para pintura de secado al aire que comprende derivado de silicio unido a nanopartícula de ácido graso insaturado

5

Sector de la técnica

La presente invención se refiere a aglutinante para una pintura de secado al aire a base de nanopartículas que contienen óxido de metal con ramas orgánicas insaturadas, un procedimiento para la preparación del mismo y una pintura y laca de secado al aire que contiene el aglutinante. Por último, la invención se refiere al uso de tal pintura y laca de secado al aire.

10

Estado de la técnica

15 La pintura es una mezcla de pigmentos, aglutinantes, diluyentes, aditivos y disolventes. La pintura debería mejorar la apariencia de, y dar protección a, un sustrato / base. El aglutinante de la pintura da cohesión en la película de pintura y adhesión a la base. Un poliéster modificado por ácido graso, resina alquídica, se usa a menudo como aglutinante en pintura y laca. El aglutinante de secado al aire se cura mediante reacción con oxígeno en el aire, en la que los dobles enlaces de los ácidos grasos son el punto de reacción de la reacción de unión cruzada. La tecnología de resinas alquídicas tiene algunas ventajas y desventajas en comparación con otra tecnología de aglutinantes:

20

- Los materiales de partida proceden en gran medida de fuentes renovables.
- Los materiales de partida son relativamente económicos.
- La pintura a base de resina alquídica es fácil de usar, puesto que es una pintura de un componente.
- 25 • Propiedades técnicas relativamente buenas tal como resistencia al rayado, flexibilidad y humectación del sustrato. No obstante, la resistencia al rayado no es tan buena como para una pintura y laca de dos componentes.
- La pintura a base de resina se seca de manera relativamente lenta en comparación con otros tipos de tecnologías de pintura. En la fase de curado la película de pintura es vulnerable a la captura de suciedad, dado que entonces es pegajosa. Esta fase es más larga para pinturas a base de resina alquídica que para otros tipos de pintura.
- 30 • La tecnología se encuentra disponible para sistemas diluibles en agua así como diluibles en disolvente.
- La pintura a base de resina es vulnerable frente a la degradación por UV.

25

30

35 La UE ha elaborado una directiva de COV (compuestos orgánicos volátiles). Esta directiva da restricciones con respecto a cuánto disolvente orgánico puede usarse en la pintura. La directiva da requisitos en dos etapas, en las que la primera está en vigor desde 2007 y la segunda desde 2010. En algunas categorías, el requisito de 2010 es particularmente exigente. La pintura a base de resina alquídica diluida en disolvente está limitada por un requisito de como máximo 300 g de COV por litro de pintura. Con el fin de satisfacer estos nuevos requisitos, las pinturas han de volver a formularse. Una opción es usar un nuevo aglutinante de tal modo que la pintura pueda diluirse con menos disolvente, sin aumentar de forma significativa la viscosidad. Si se realiza una nueva formulación de este tipo sin ninguna otra medida, las propiedades de las pinturas a base de resina alquídica tradicionales se cambian drásticamente, a peor. En particular el tiempo de curado se prolonga considerablemente. Para protección en exteriores de materiales de madera, habitualmente en Noruega se usan con frecuencia pinturas a base de resina alquídica diluidas en disolvente. Un cambio a sistemas exclusivamente diluibles en agua es difícil en Noruega, debido al clima. Por lo tanto, es importante elaborar soluciones técnicamente adecuadas para este tipo de tecnología.

40

45

50 Se ha realizado gran cantidad de trabajo con el fin de mejorar la tecnología de resinas alquídicas, en particular con el objetivo de mejorar la resistencia frente a UV, conseguir un tiempo de curado más rápido y una película de pintura más dura y más resistente al rayado. Una parte puede obtenerse mediante la elección adecuada de monómeros para dar la resina alquídica, otra parte puede obtenerse mediante un procedimiento de polimerización adecuado. Mayores mejoras requieren la preparación de un híbrido de resina alquídica. Esto implica la combinación de la tecnología de resinas alquídicas con otras tecnologías de aglutinantes. Puede ser relevante con una modificación química del polímero de resina alquídica, con la mayor frecuencia un *copolímero de injerto*. Los compuestos químicos más comunes que se usan para este fin son: resina poli(met) acrílica, silicona / siloxano o poliuretano. Esto mejora bastante la tecnología de resinas alquídicas, mejoras que posiblemente no se conseguirían sin combinar diferentes tecnologías. Incluso a pesar de que se realizan estas modificaciones químicas, este sigue siendo un sistema de secado al aire de un componente. El precio de los nuevos híbridos será más alto debido a materiales de partida más caros y procedimientos más complicados. Ha de justificarse por lo menos una etapa de producción adicional.

55

60

Otro método posible para mejorar pinturas a base de resina alquídica es añadir nanopartículas inorgánicas. En primer lugar y ante todo, las nanopartículas contribuyen a una dureza aumentada y una resistencia al rayado mejorada. Se supone que la dureza de las propias partículas contribuye a esto. Hoy en día, la pintura consiste en gran medida en cargas y pigmentos, que son minerales. Estos son grandes, es decir, el diámetro de partícula es de

65

200 nm - 500 μm . Normalmente, las nanopartículas que se usan en pintura y laca tienen unos diámetros de 10 nm - 60 nm. Estos se encuentran en un intervalo de tamaños completamente diferentes, en el que el área superficial de las partículas se hace muy grande en relación con el volumen de partícula. Esto implica que las nanopartículas pueden contribuir a una mejora completamente diferente de la que se consigue cuando se mezclan partículas de pigmento ordinarias incluso a pesar de que la química puede ser bastante similar. La superficie de la película de pintura se vuelve más lisa con las nanopartículas, una superficie lisa es beneficiosa con el fin de tener una mejor resistencia al rayado. Las nanopartículas no dispersan la luz, de tal modo que las propiedades ópticas de la pintura no se ven alteradas. Cuanto más pequeñas son las partículas, más grande es la superficie y esto es favorable con el fin de hacer una película densa y dura. La interacción entre el polímero y la partícula se vuelve mejor.

Muchas nanopartículas para pintura y laca han llegado al mercado, para sistemas tanto diluidos en agua como diluidos en disolvente. La partícula inorgánica es dura y contribuye a unas propiedades mecánicas mejoradas del producto. Se ha hallado que la superficie de las partículas ha de modificarse con el fin de mejorar la susceptibilidad de mezclado con el aglutinante. Si esto no se realiza, pueden surgir problemas con la estabilidad en almacenamiento o perturbaciones superficiales en la película de pintura. En el mejor caso, solo se consigue una mejora insignificante.

Un método para la preparación de nanopartículas de superficie modificada es hacer reaccionar una partícula ya existente con un reactivo de acoplamiento tal como se divulga en los documentos WO2006045713, WO2006125736 y US20040204521. Las partículas existentes pueden ser partículas comercialmente disponibles con tamaños hasta 1000 nm. El reactivo de acoplamiento que se usa en este caso, es un compuesto de silicio orgánico con por lo menos una funcionalidad alcoxi. Pueden unirse químicamente compuestos químicos seleccionados hacia el reactivo de acoplamiento antes o después del acoplamiento hacia la nanopartícula. De esta forma, la nanopartícula de superficie modificada puede obtener una funcionalidad adicional tal como capturador de radicales, anti-oxidantes, absorbedores UV, estabilizadores frente a la luz, retardadores de la llama, fotoiniciador o combinaciones de los mismos. Las partículas a modificarse pueden ser partículas comercialmente disponibles de SiO_2 y Al_2O_3 o mezclas de estos óxidos de metal. Se menciona el uso de tales partículas modificadas en materiales termoplásticos, plásticos termoestables, pintura y laca. No se divulga aglutinante para una pintura de secado al aire a base de tales nanopartículas de superficie modificada.

Los documentos WO2007020062 y WO2007020063 notifican una modificación superficial de las partículas de óxido de metal existentes mediante el uso de silano como reactivo de acoplamiento. Se reivindica la protección para un procedimiento que no se origina a partir de una síntesis de sol-gel, pero que se basa en la dispersión de aglomerados de partículas en un disolvente orgánico. El procedimiento de aerosil o precipitación a partir de la solución pueden ser procedimientos para la preparación de aglomerados de tales nanopartículas. Inmediatamente después de la dispersión, las partículas se hacen reaccionar con un reactivo de acoplamiento de silano. También se notifica el uso de estas partículas en pintura y laca, en particular, para aumentar la resistencia al rayado en laca o pintura completamente endurecida. No se divulga aglutinante para una pintura de secado al aire a base de tales nanopartículas desaglomeradas y de superficie modificada.

Los documentos EP1526115 y US2007014917 notifican la preparación de nanopartículas orgánicamente modificadas en un procedimiento de sol-gel a base de tetracloruro de silicio, SiCl_4 . Los grupos Si-Cl restantes pueden hacerse reaccionar con R-OH, RNH_2 , R_2NH , RPH_2 , R_2PH , R-Mg-X, Li-R, en los que X es un átomo de halógeno y R un residuo orgánico o un grupo orgánico de silicio. Se menciona una modificación que da a las partículas funcionalidad epoxídica o de instauración en el grupo R, y se notifica el uso en pintura y laca. No se divulga aglutinante para una pintura de secado al aire a base de nanopartículas de superficie modificada.

Los documentos EP1361245 y EP1359182 divulgan polisiloxanos funcionales de amina que pueden usarse en sistemas epoxídicos. Puede lograrse una pintura / laca con una dureza mejorada, una mejor resistencia al brillo y resistencia a la intemperie. Los polisiloxanos que se divulgan tienen una estructura lineal y no una particulada. Por lo tanto, no pueden denominarse nanopartículas. No se notifica el uso de tales siloxanos como aglutinante para una pintura de secado al aire.

En el documento WO2006008120 se divulgan dispersiones a base de agua de nanopartículas inorgánicas en las que las nanopartículas están rodeadas por polímeros orgánicos puros. Los polímeros orgánicos se usan a menudo en recubrimientos, también sin nanopartículas. Se notifica el uso de las nanopartículas que están rodeadas por polímeros orgánicos puros en revestimientos de secado al aire. No obstante, los polímeros orgánicos no están unidos hacia la nanopartícula inorgánica con un enlace químico covalente. Por lo tanto, tales nanopartículas que están rodeadas por polímeros orgánicos puros, han de considerarse como una mezcla física, y no como una materia híbrida en la que las ramas orgánicas están unidas químicamente hacia partículas inorgánicas.

En el documento US 2008 / 0017071 se divulgan dispersiones de aglutinante a base de agua que comprenden tres componentes: a) aglutinantes conocidos *per se*, tal como resina de melamina, resina de urea, resina de fenol, resina alquídica, poliéster y poliuretano saturado o insaturado, y, b) nanopartículas inorgánicas, c) partículas de polímero de tamaño nanométrico. El componente c) se encuentra presente dispersado en agua, y cubre el componente b). Con el fin de mejorar el contacto entre el componente b) y c), la superficie de las nanopartículas inorgánicas

(componente b), puede modificarse con compuestos orgánicos adecuados. No se divulga cómo el componente c), cuando cubre el componente b), puede usarse como aglutinante para una pintura de secado al aire. El componente c), cuando cubre el componente b), ha secarse para esto al aire *per se*.

5 En el documento US 6750270 se divulga un aglutinante en el que nanopartículas y un aglutinante conocido *per se* porta grupos reactivos complementarios que pueden reaccionar químicamente entre sí durante la preparación del nuevo aglutinante. No se mencionan ni se divulgan usos en los que el aglutinante conocido *per se* es de secado al aire. Tampoco se menciona ni se divulga que el nuevo aglutinante puede usarse como aglutinante para una pintura de secado al aire.

10 El documento WO2005100450 divulga un procedimiento para la preparación de diferentes tipos de polímeros híbridos inorgánicos / orgánicos polirramificados. El procedimiento se basa en una reacción química entre un grupo amina en un polímero híbrido inorgánico / orgánico polirramificado y un compuesto químico monofuncional adecuado. Se divulga un tipo de polímero híbrido inorgánico / orgánico diluible en agua con grupos acrílicos de unión
15 cruzada. Soluciones o dispersiones que contienen agua de este tipo de polímero híbrido son obviamente alcalinas debido a su construcción química como poliamina y, por lo tanto, poco adecuadas como aglutinante para una pintura de secado al aire.

20 El documento WO2007053024 divulga un procedimiento para la preparación de un polímero híbrido inorgánico / orgánico polirramificado con propiedades absorbentes de UV. Se notifica el uso como componente de absorción de UV en productos de aglutinante, de laca y de recubrimiento. Por otro lado, este tipo de polímero híbrido inorgánico / orgánico polirramificado es muy poco adecuado como aglutinante para una pintura de secado al aire.

Objeto de la invención

25 Es un fin de la presente invención proporcionar aglutinantes para una pintura de secado al aire que puede impartir unos tiempos de secado cortos a la pintura, y al mismo tiempo una baja viscosidad con un bajo contenido en COV.

30 Además, es un fin proporcionar procedimientos para la preparación de aglutinantes tal como se ha dado en lo que antecede.

Además, es un fin proporcionar una pintura o laca de secado al aire, que comprende aglutinantes tal como se ha dado en lo que antecede.

35 La presente invención proporciona un aglutinante para una pintura de secado al aire, a base de nanopartículas que contienen óxido de metal con ramas orgánicas insaturadas, en el que por lo menos un átomo de metal de la nanopartícula está unido químicamente a una rama orgánica con por lo menos una funcionalidad etilénica insaturada, y el aglutinante incluye la siguiente subestructura química:

40
$$O_{1,5}Si-(CH_2)_p-NH-C(O)-(CH_2)_q-(CH=CH)_x-(CH_2)_r-(CH=CH-CH_2)_y-(CH_2)_s-(CH=CH)_z-(CH_2)_t-CH_3$$

en la que p es un número entero de 1 a 24

q, r, s, t son un número entero de 0 a 21

x, z son un número entero de 0 a 4

45 y es un número entero de 0 a 6

y los átomos de oxígeno de la parte de $O_{1,5}Si$ están unidos con átomos de metal.

50 Un segundo aspecto de la invención es un procedimiento para la preparación de aglutinante de acuerdo con la invención, en el que en una primera etapa, se prepara un polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado de compuestos de metal hidrolizables con grupos amina funcionales. Esta reacción se lleva a cabo mediante hidrólisis y condensación controladas después de que se mezcla agua con los compuestos de metal hidrolizables (*Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. C. Jeffrey Brinker y Geirge W. Scherer, Academic Press Inc., Nueva York, 1990). A menudo se hace referencia a un procedimiento de este tipo como procedimiento de sol-gel. El procedimiento comprende por lo menos una etapa de procedimiento adicional, en la que uno o más de dichos
55 grupos amina funcionales se hace o hacen reaccionar con por lo menos un compuesto orgánico insaturado, de tal modo que se forma un enlace químico covalente o enlace iónico entre el átomo de N del grupo amina funcional y por lo menos un átomo del compuesto orgánico insaturado.

60 Un tercer aspecto de la invención es una pintura o laca de secado al aire que contiene por lo menos un aglutinante de acuerdo con la invención.

Una nanopartícula puede definirse como una partícula sólida que tiene un tamaño entre 1 nm y 100 nm.

65 La calidad de un aglutinante para una pintura de secado al aire depende, entre otros, del número de grupos de unión cruzada que se une entre sí en una estructura de base química. El número de grupos de unión cruzada en un aglutinante se denota en lo que sigue con f_{kryss} . Contemplado en general, un aglutinante con mayor f_{kryss} formará una

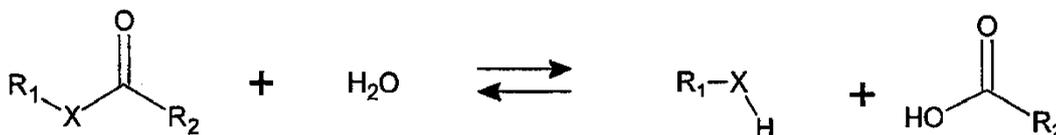
red de unión cruzada mejor, mostrará más resistencia al desgaste y a la intemperie y secará más rápido que un aglutinante comparable con menor f_{kryss} . Al mismo tiempo, el peso molar del aglutinante es normalmente mayor si f_{kryss} es mayor. Esto puede implicar una viscosidad indeseablemente alta y / o un uso indeseablemente exhaustivo de disolventes y, por lo tanto, COV.

5 Una posibilidad con el fin de conseguir grandes f_{kryss} con baja contribución a la viscosidad es preparar aglutinantes con una estructura compacta, a base de un núcleo de óxido de metal con ramas orgánicas de unión cruzada. Tales aglutinantes pueden denotarse como "aglutinantes híbridos inorgánicos/orgánicos" o más simplemente "aglutinantes híbridos" debido a que consisten en un núcleo inorgánico (óxido de metal) y ramas orgánicas sobre la superficie. Debido a su naturaleza particulada también pueden denotarse como nanoaglutinante.

Descripción detallada de la invención

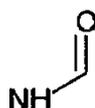
15 Con las realizaciones preferidas de acuerdo con el primer aspecto de la invención, son aglutinantes híbridos en los que las ramas orgánicas de unión cruzada se unen hacia el núcleo de óxido de metal con un enlace químico covalente estable frente a hidrólisis. Un ejemplo de una estructura química con un enlace químico covalente estable frente a hidrólisis es $O_{1,5}Si-CH_2-R$, en la que el enlace entre el núcleo de óxido de metal y la rama orgánica reside en el enlace Si-CH₂. El grupo R contiene el grupo químico de unión cruzada. Además, el grupo R puede contener otros enlaces químicos covalentes comparablemente estables frente a hidrólisis tal como, por ejemplo, enlaces de amida.

20 Se sabe que la hidrólisis de enlaces de amida bajo unas condiciones comparables se produce de manera considerablemente más lenta que la hidrólisis de enlaces de éster.



25 La hidrólisis transcurre más rápido para $X = O$ que para $X = N-H$. En la presente invención, los enlaces químicos covalentes se denotan como estables frente a hidrólisis si la hidrólisis bajo unas condiciones comparables, transcurre más lentamente que la hidrólisis de enlaces de éster. Ejemplos de tales enlaces químicos covalentes estables frente a hidrólisis son

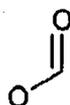
30 C-C,
Si-C,



35 y

O-CH₂

40 Ejemplos de enlaces químicos covalentes que no son estables frente a hidrólisis de acuerdo con la designación de la presente invención son



45 y

Si-OR R = alquilo, acilo, arilo

50 En $O_{1,5}Si-CH_2-R$ los átomos de oxígeno de la parte de $O_{1,5}Si$ están unidos a átomos de metal de tal modo que cada átomo de oxígeno está unido al átomo de silicio y un átomo de metal. Por lo tanto, el índice de O en $O_{1,5}Si-CH_2-R$ se calcula a 1,5.

Debido a la rentabilidad, se prefiere que los grupos R de $O_{1,5}Si-CH_2-R$ se basen en ácidos grasos insaturados. El aglutinante incluye la subestructura $O_{1,5}Si-(CH_2)_p-NH-C(O)-(CH_2)_q-(CH=CH)_x-(CH_2)_r-(CH=CH-CH_2)_y-(CH_2)_s-(CH=CH)_2-(CH_2)_t-CH_3$ en la que p es un número entero de 1-24 q, r, s, t son un número entero de 0-21 x, z son un número entero de 0-4 y es un número entero de 0-6

ES 2 451 511 T3

De acuerdo con la invención, se prefiere que el metal en el núcleo de óxido de metal para aglutinantes pueda elegirse de entre, pero sin limitarse a, Si, Al, Zr, Ce, Zn, Sn, Fe y Ti.

5 De acuerdo con el segundo aspecto de la invención, aglutinantes híbridos pueden prepararse mediante el siguiente procedimiento:

10 En una primera etapa, se produce un polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado cuando se hacen reaccionar compuestos de metal hidrolizables con grupos amina funcionales a través de hidrólisis y condensación. En por lo menos una etapa de procedimiento adicional uno o más de dichos grupos amina funcionales se hacen reaccionar con por lo menos un compuesto orgánico insaturado de tal modo que se forma un enlace químico covalente o un enlace iónico entre el átomo de N del grupo amina funcional y por lo menos un átomo del compuesto orgánico insaturado.

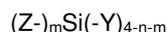
15 Se prefiere que el compuesto orgánico insaturado se elija de entre ácidos grasos insaturados y derivados de ácidos grasos insaturados. Son ejemplos: ácido graso de soja, ácido graso de girasol, ácido graso de semillas de algodón, ácido graso conjugado, ácido graso de aceite de linaza, ácido graso de colza, ácido graso de aceite de ricino, ácido graso de tall oil, ácido graso de coco, ácido graso de pescado, ácido graso de semilla de palma, ácido graso de cártamo, ácido graso eleostearico, ácido graso de aceite de cacahuete oil, linoleato de metilo y otros derivados de éster de dichos ácidos grasos.

20 En el procedimiento anterior para la preparación de aglutinantes de acuerdo con la invención, se prefiere que el compuesto de metal hidrolizable con grupos amina funcionales se elija de entre 3-amina propil trietoxi silano y 3-amina propil trimetoxi silano.

25 El procedimiento también puede comprender compuestos de metal hidrolizables sin grupos amina funcionales, además de compuestos de metal hidrolizables con grupos amina funcionales.

30 Se prefiere que los compuestos de metal hidrolizables sin grupos amina funcionales se elijan de entre alcóxidos y carboxilatos de silicio, aluminio, titanio y zirconio.

Además, se prefiere que el procedimiento global comprenda por lo menos un silano con la siguiente composición:



35 en la que n es un número entero de 0 a 2
m es un número entero de 1 a 3
Y se elige de entre alcoxi, carboxilo y halógeno
Z se elige de entre hidrógeno, alquilo, arilo, alquilo sustituido y arilo sustituido. El silano puede elegirse de entre, pero sin limitarse a, los compuestos de la tabla 1

40

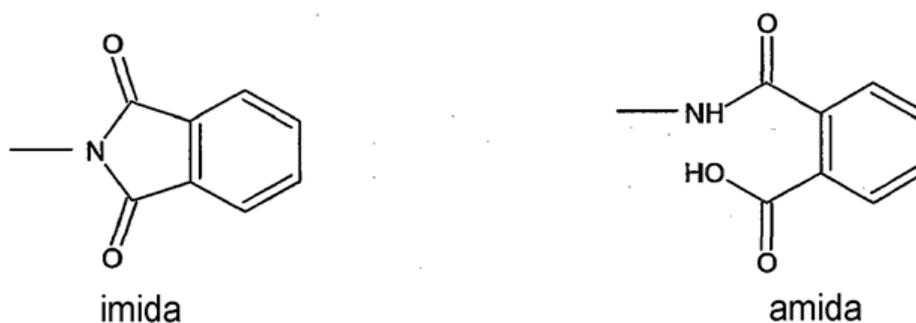
Tabla 1

Metil dimetoxi silano	16811-77-9
Metil dietoxi silano	2031-62-1
Metil trimetoxi silano	1185-55-3
Metil trietoxi silano	2031-67-6
Metil tripropoxi silano	
Metil tributoxi silano	
Dimetil etoxi silano	14857-34-2
Dimetil dimetoxi silano	1112-39-6
Dimetil dimetoxi silano	78-62-6
Trimetil fluoro silano	420-56-4
Trimetil bromo silano	2857-97-8
Yoduro de trimetil sililo	16029-98-4
Trimetil silanol ks	1066-40-6
Dodecil trimetoxi silano	3069-21-4
Dodecil metil dimetoxi silano	
Octodecil trimetoxi silano	3069-42-9
Octodecil trietoxi silano	7399-00-0
Octodecil metil dimetoxi silano	70851-50-2
n-Octil trimetoxi silano	3069-40-7
n-Octil trietoxi silano	2943-75-1
Octil metil dietoxi silano	2652-38-2
Propil trimetoxi silano	1067-25-0
n-Butil trimetoxi silano	1067-57-8
n-Butil trietoxi silano	

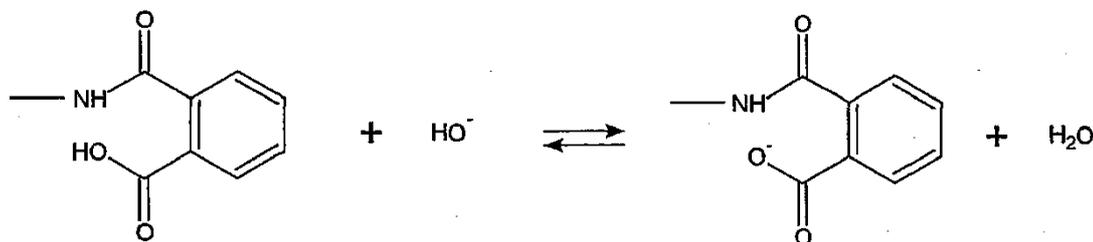
i-Butil trimetoxi silano	18395-30-7
i-Butil trietoxi silano	17980-47-1
Fenil trimetoxi silano	2996-92-1
Fenil trietoxi silano	780-69-8
Fenil tricloro silano	98-13-5
Difenil dimetoxi silano	6843-66-9
Difenil dietoxi silano	2553-19-7
Trifenil cloro silano	76-86-8

El procedimiento de acuerdo con el segundo aspecto de la invención, puede comprender una reacción con compuestos orgánicos adecuados que se eligen de entre anhídridos, compuestos epoxídicos, ésteres, ácidos orgánicos saturados, ácidos sulfónicos e hidroxiácidos.

5 Se prefiere particularmente la reacción con anhídridos cíclicos. Estos pueden elegirse de entre, pero sin limitarse a, anhídrido ftálico, anhídrido maleico, anhídrido succínico. La reacción puede conducir a imidas o amidas, puesto que el átomo de N procede de un grupo amina funcional de un compuesto de metal hidrolizable:



10 Las estructuras de amida que son el resultado de tales reacciones pueden desprotonarse y, por lo tanto, ionizarse con bases o compuestos alcalinos adecuados:



15 Las estructuras de amida ionizadas aumentan la solubilidad o dispersabilidad del aglutinante en agua. También se prefiere que el aglutinante sea soluble o dispersable en disolventes que se eligen de entre, pero sin limitarse a, compuestos aromáticos, hidrocarburos saturados e insaturados y mezclas de estos.

20 El procedimiento de acuerdo con el segundo aspecto de la invención, puede comprender una reacción con un compuesto orgánico con por lo menos un grupo ácido funcional que se elige de entre, pero sin limitarse a, grupos ácido carboxílico y grupos ácido sulfónico, debido a que el grupo ácido funcional antes o después de la reacción puede desprotonarse y, por lo tanto, ionizarse con bases o compuestos alcalinos adecuados. El enlace químico covalente o el enlace iónico, entre el átomo de N del grupo amina funcional y por lo menos un átomo del compuesto orgánico que se está formando en el procedimiento global, en un caso así normalmente no comprende el átomo de carbono del grupo ácido carboxílico funcional o el átomo de azufre del grupo ácido sulfónico.

25 Se prefiere que el compuesto orgánico sea anhídrido trimelítico.

30 Además, se prefiere que el aglutinante sea soluble o dispersable en agua.

35 El procedimiento de acuerdo con el segundo aspecto de la invención puede llevarse a cabo en presencia de partículas que se eligen de entre, pero sin limitarse a, partículas de óxido de metal, pigmentos orgánicos y cargas, que en sí mismos no forman, o lo hacen en escasa medida, un producto estable frente a hidrólisis con el compuesto o compuestos orgánicos insaturados. El aglutinante que se está preparando en el procedimiento global también puede mezclarse con partículas que se eligen de entre, pero sin limitarse a, partículas de óxido de metal, pigmentos orgánicos y cargas, mediante el uso de procedimientos de mezclado industrial. Las partículas que van a usarse en el procedimiento global o el procedimiento de mezclado, pueden tener un diámetro de entre 5 nm y 1000 nm.

ES 2 451 511 T3

Se prefiere en particular que las partículas de óxido de metal se elijan de entre óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de zirconio y óxido de hierro.

5 El tercer aspecto de la invención, se refiere a una pintura o laca de secado al aire que contiene por lo menos un aglutinante híbrido tal como se ha divulgado.

Debido a la rentabilidad, también es importante que los aglutinantes híbridos puedan mezclarse con aglutinantes orgánicos económicos, tal como, por ejemplo, aglutinantes a base de resina alquídica. En la mezcla, el aglutinante híbrido constituye un 1-100 % en peso de los aglutinantes, lo más preferido un 3-40 % en peso.

10 Una pintura de secado al aire a base de aglutinantes híbridos solos o junto con otros aglutinantes orgánicos, puede combinar varias propiedades importantes tales como

- un curado rápido debido a una alta f_{kryss} en por lo menos partes de los aglutinantes
- 15 • buenas propiedades de desgaste resistencia a la intemperie debido a enlaces químicos covalentes estables frente a hidrólisis entre partículas de óxido de metal y red orgánica
- baja viscosidad debido a la estructura compacta de los aglutinantes híbridos
- a base de ácido graso y, por lo tanto, rentable.

20 Una pintura y laca en las que el aglutinante, por lo menos en parte, es un aglutinante híbrido, pueden formar tras el secado una película homogénea en la que las partículas de óxido de metal inorgánico están unidas químicamente a una matriz orgánica. Esto contribuye a un curado más rápido y a una superficie más dura de la pintura y laca seca.

25 Por lo tanto, el tercer aspecto de la invención también se refiere a una pintura o laca de secado al aire, que además de por lo menos un aglutinante híbrido, contiene uno o más otros aglutinantes. Tales aglutinantes pueden elegirse de entre, pero sin limitarse a, resina alquídica, poliéster modificado por ácido graso, poliuretano modificado por ácido graso, resina alquídica modificada por uretano, aceite de linaza, resina acrílica alifuncional, resina acrílica modificada por ácido graso u otros aceites de secado.

30 Se prefieren en particular aglutinantes que se eligen de entre resina alquídica, poliéster modificado por ácido graso, poliuretano modificado por ácido graso y aceite de linaza.

35 Se prefiere adicionalmente una pintura o laca de secado al aire de acuerdo con la invención, que contiene menos de 300 gramos por litro de compuestos orgánicos volátiles (COV).

Se prefiere adicionalmente una pintura o laca de secado al aire de acuerdo con la invención, que antes del secado tiene una viscosidad de cono y plato $< 3,5$ P y después de 24 horas de secado en aire, a menos de 25 °C, tiene una dureza de péndulo de König ≤ 6 oscilaciones.

40 También se prefiere una pintura o laca de secado al aire de acuerdo con la invención, que contiene un 1-90 % en peso de aglutinante, lo más preferido un 30-80 % en peso.

45 Los aglutinantes de acuerdo con la invención se usan preferentemente para una pintura o laca de secado al aire que se elige de entre pintura a base de resina alquídica tixotrópica de poliamida y pintura a base de resina alquídica tixotrópica de poliuretano.

Una pintura o laca de secado al aire que contiene por lo menos un aglutinante híbrido tal como se ha divulgado puede aplicarse a un sustrato, secarse y formar una película sobre el sustrato.

50 Los sustratos adecuados pueden ser objetos bi- o tridimensionales a base de materiales que se eligen de entre pero sin limitarse a madera, metal, termoplástico, plástico termoestable, cerámica y combinaciones de estos.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

55 Ejemplo 1 (Comparativo)

Preparación de polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado con núcleo de Si

60 Un polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado se prepara de acuerdo con el siguiente método

- a) Butil glicol (294,5 g), agua (130,69 g) y 2,2,6,6-tetrametil piperidina (1,50 g) se pesan en un matraz de 2 litros. La mezcla se agita bajo atmósfera inerte. Se calienta hasta 80 °C y la presión se reduce hasta 800 mbar. La dosificación de amina propil trietoxi silano (1004,45 g) se inicia a 80 °C. Cuando se ha añadido todo el amina propil trietoxi silano (20 min), la mezcla se ejecuta con agitación adecuada y reflujo durante 45 min.
- 65 b) El termostato se ajusta a 160 °C. Los productos de destilación se retiran por destilación, en donde la presión se reduce según se requiera. La destilación se finaliza a 160 °C y menos de 1 gota de destilado por

segundo (20-50 mbar).

Ejemplo 2

5 Nanoaglutinante de secado al aire a base de núcleo de Si en pintura a base de resina alquídica.

a) Preparación de aglutinante de secado al aire con núcleo de Si. Con ácido graso de soja y anhídrido acético.

10 Un polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado, tal como se da en el ejemplo 1, se carga en un matraz redondo de ½ litro (85,28 g). Esto se disuelve en xileno y etanol en una relación de 1:1 (materia seca 61 %). Se cargan xileno (141,25 g) y ácido graso de soja (46,70 g). La mezcla se calienta bajo agitación adecuada (200 rpm) y atmósfera inerte (N₂). El etanol se retira por destilación antes de que la trampa de agua se cargue con xileno. La mezcla se calienta hasta 140-145 °C. El agua de producto de condensación se retira por drenado y el xileno se recircula al matraz redondo durante el procedimiento. A un índice de acidez de 10 mg de KOH / g de resina, el lote se enfría hasta por debajo de la temperatura de destilación y se carga con cuidado anhídrido acético (27,77 g). La mezcla se calienta de nuevo hasta 140-145 °C. A un índice de amina de 2-5 mg de KOH / g de resina, se aplica un vacío (100-150 mbar) con una trampa de enfriamiento adicional, en el que se retiran el agua residual y el xileno. El producto final se diluye en trementina mineral de elevado punto de inflamación (79,0 g). El índice de acidez final es de 14 mg de KOH / g de resina.

20 b) Propiedades de pintura conseguidas para el nanoaglutinante preparado en el ejemplo 2

Resina alquídica (26,48 g), trementina mineral de elevado punto de inflamación (17,88 g) y agente secante de Ca (2,4 g) se mezclan y se ponen en agitación en recipiente de disolución. Dióxido de titanio (81,36 g), carga (carbonato de calcio, 58,68 g) y Bentone (2,04 g) se añaden a la mezcla. Moler la mezcla durante 10-20 min.

30 La velocidad de agitación se reduce, y los siguientes se cargan a continuación: Resina alquídica (134,56 g), el producto a partir de la parte 2a) (57,11 g), agente secante de cobalto 10 % (1,28), agente secante de Zr 18 % (1,40 g), trementina mineral de elevado punto de inflamación (75,17 g) y agente antidecapante (1,64 g).

La pintura de referencia se prepara de la misma forma, en la que el producto a partir de la parte 2a) se sustituye con resina alquídica, con corrección con respecto a materia seca.

35 Las pinturas se aplican a placas de vidrio para prueba de pruebas de dureza de péndulo de König (100 µm de espesor de película húmeda).

Se consiguen los siguientes resultados [número de oscilaciones]:

Tabla 2

Pintura	Péndulo de König 24 horas	Péndulo de König 96 horas	Péndulo de König 168 horas	Péndulo de König 336 horas
Ej. 2b	6	8	10	12
Ref.	5	5	6	7

Un número más grande indica una dureza aumentada y un curado más rápido de la película de pintura.

Ejemplo 3

45

Nanoaglutinante de secado al aire a base de núcleo de Si en pintura a base de resina alquídica.

a) Preparación de aglutinante de secado al aire con núcleo de Si. Con ácido graso de soja y benzoato de metilo.

50 Un polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado, tal como se da en el ejemplo 1, se carga en un matraz redondo de ½ litro (64,96 g). Esto se disuelve en xileno y etanol en una relación de 1:1 (materia seca 59 %). Se cargan xileno (163,94 g) y ácido graso de soja (84,73 g). La mezcla se calienta bajo agitación adecuada (200 rpm) y atmósfera inerte (N₂). El etanol se retira por destilación antes de que la trampa de agua se cargue con xileno. La mezcla se calienta hasta 140-145 °C. El agua de producto de condensación se retira por drenado y el xileno se recircula al matraz redondo durante el procedimiento. A un índice de acidez de 10 mg de KOH / g de resina, el lote se enfría hasta por debajo de la temperatura de destilación y se carga con cuidado benzoato de metilo (3,43 g) y butil glicol (18,22 g). La mezcla de reacción se calienta hasta 145-150 °C. A un índice de amina de 2-5 mg de KOH / g de resina, se aplica un vacío (100-150 mbar), en el que se retiran el agua residual, el xileno y el butil glicol. El producto final se diluye en trementina mineral de elevado punto de inflamación (79,0 g). El índice de acidez final es de 9 mg de KOH / g de resina.

60 b) Propiedades de pintura conseguidas para el nanoaglutinante preparado en el ejemplo 3

ES 2 451 511 T3

Resina alquídica (26,48 g), trementina mineral de elevado punto de inflamación (17,88 g) y agente secante de Ca (2,4 g) se mezclan y se ponen en agitación en recipiente de disolución. Dióxido de titanio (81,36 g), carga (carbonato de calcio, 58,68 g) y Bentone (2,04 g) se añaden a la mezcla. Moler la mezcla durante 10-20 min.

- 5 La velocidad de agitación se reduce, y los siguientes se cargan a continuación: Resina alquídica (134,56 g), el producto a partir de la parte 3a) (52,98 g), agente secante de cobalto 10 % (1,28), agente secante de Zr 18 % (1,40 g), trementina mineral de elevado punto de inflamación (79,30 g) y agente antidecapante (1,64 g).

- 10 La pintura de referencia se prepara de la misma forma, en la que el producto a partir de la parte 3a) se sustituye con resina alquídica, con corrección con respecto a materia seca.

Las pinturas se aplican a placas de vidrio para prueba de secado de Beck-Koller (120 μm de espesor de película húmeda) y pruebas de dureza de péndulo de König (100 μm de espesor de película húmeda).

- 15 Se consiguen los siguientes resultados:

Tabla 3

Pintura	Beck-Koller T1 [h]	Beck-Koller T2 [h]	Beck-Koller T3 [h]	Beck-Koller T4 [h]	Péndulo de König 24 horas	Péndulo de König 96 horas	Péndulo de König 168 horas	Péndulo de König 336 horas
Ej. 3a	2	7	13	30	8	10	11	12
Ref.	3	11	17	29	5	5	6	7

- 20 La prueba de Beck-Koller da el tiempo de secado. Un número más bajo indica un curado más rápido de la película de pintura.

Ejemplo 4

- 25 Determinación de peso molecular y propiedades de pintura para nanoaglutinante de secado al aire a base de núcleo de Si

a) Preparación de aglutinante de secado al aire con núcleo de Si. Con ácido graso de soja y anhídrido ftálico (FSA)

- 30 Un polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado, tal como se da en el ejemplo 1, se carga en un matraz redondo de ½ litro (85,41 g). Esto se disuelve en xileno (50 %). Se cargan xileno (99,65 g) y ácido graso de soja (94,91 g). La mezcla se calienta bajo agitación adecuada (200 rpm) y atmósfera inerte (N_2). La mezcla se calienta hasta 140-145 °C. El agua de producto de condensación se retira por drenado y el xileno se recircula al matraz redondo durante el procedimiento. A un índice de acidez de 10 mg de KOH / g de resina, el lote se enfría hasta por debajo de la temperatura de destilación y se carga con cuidado FSA (5,12 g). La mezcla se calienta de nuevo hasta 140-145 °C. A un índice de amina de 2-5 mg de KOH / g de resina, se aplica un vacío (100-150 mbar), en el que se retiran el agua residual y el xileno. El producto final se diluye en trementina mineral de elevado punto de inflamación (94,91 g). El índice de acidez final es de 12 mg de KOH / g de resina.

- 40 b) Determinación de peso molecular

El aglutinante que se divulga en la parte a) se diluyó en THF (0,1 % en peso de solución) y se midió en columnas Styragel, 4E y 5E en serie. Se hallaron los siguientes pesos moleculares:

- 45

Tabla 4

Peso molecular	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	PD
Ej. 4a	17278	7878	16409	21616	25970	2,082889
Resina alquídica	1066	1221	2562	6975	15366	2,098280

c) Propiedades de pintura conseguidas para el nanoaglutinante preparado en el ejemplo 4a

- 50 Resina alquídica (26,48 g), trementina mineral de elevado punto de inflamación (17,88 g) y agente secante de Ca (2,4 g) se mezclan y se ponen en agitación en recipiente de disolución. Dióxido de titanio (81,36 g), carga (carbonato de calcio, 58,68 g) y Bentone (2,04 g) se añaden a la mezcla. Moler la mezcla durante 10-20 min.

- 55 La velocidad de agitación se reduce, y los siguientes se cargan a continuación: Resina alquídica (69,04 g), el producto a partir de la parte 4b) (175,91 g), agente secante de cobalto 10 % (1,28), agente secante de Zr 18 % (1,40 g), trementina mineral de elevado punto de inflamación (21,90 g) y agente antidecapante (1,64 g).

ES 2 451 511 T3

La pintura de referencia se prepara de la misma forma, en la que el producto a partir de la parte 4b) se sustituye con resina alquídica, con corrección con respecto a materia seca.

5 Las pinturas se aplican a placas de vidrio para prueba de secado de Beck-Koller (120 µm de espesor de película húmeda) y pruebas de dureza de péndulo de König (100 µm de espesor de película húmeda).

Se consiguen los siguientes resultados:

Tabla 5

10

Pintura	Beck-Koller T1 [h]	Beck-Koller T2 [h]	Beck-Koller T1 [h]	Beck-Koller T2 [h]	Péndulo de König 24 horas	Péndulo de König 72 horas	Péndulo de König 168 horas	Péndulo de König 336 horas
Ej. 4	1,5	2,5	3,5	5	20	22	24	24
Ref.	1,5	4,5	11	> 24	7	9	10	11

Ejemplo 5

Nanoaglutinante de secado al aire a base de núcleo de Si en pintura a base de resina alquídica.

15

a) Preparación de aglutinante de secado al aire con núcleo de Si. Con ácido graso de soja y linoleato de metilo.

20 Un polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado, tal como se da en el ejemplo 1, se carga en un matraz redondo de ½ litro (82,29 g). Esto se disuelve en xileno (50 %). Se cargan xileno (96,01 g) y ácido graso de soja (91,43 g). La mezcla se calienta bajo agitación adecuada (200 rpm) y atmósfera inerte (N₂). La mezcla se calienta hasta 140-145 °C. El agua de producto de condensación se retira por drenado y el xileno se recircula al matraz redondo durante el procedimiento. A un índice de acidez de 10 mg de KOH / g de resina, el lote se enfría hasta por debajo de la temperatura de destilación y se carga con cuidado linoleato de metilo (18,84 g). La mezcla se calienta de nuevo hasta 140-145 °C. A un índice de amina de 2-5 mg de KOH / g de resina, se aplica un vacío (100-150 mbar), en el que se retiran el agua residual y el xileno. El producto final se diluye en trementina mineral de elevado punto de inflamación (91,43 g). El índice de acidez final es de 6 mg de KOH / g de resina.

25

b) Propiedades de pintura conseguidas para el nanoaglutinante preparado en el ejemplo 5a

30 Resina alquídica (26,48 g), trementina mineral de elevado punto de inflamación (17,88 g) y agente secante de Ca (2,4 g) se mezclan y se ponen en agitación en recipiente de disolución. Dióxido de titanio (81,36 g), carga (carbonato de calcio, 58,68 g) y Bentone SD (2,04 g) se añaden a la mezcla. Moler la mezcla durante 10-20 min.

35 La velocidad de agitación se reduce, y los siguientes se cargan a continuación: Resina alquídica (69,04 g), el producto a partir de la parte 5a) (133,78 g), agente secante de cobalto 10 % (1,28), agente secante de Zr 18 % (1,40 g), trementina mineral de elevado punto de inflamación (64,03 g) y agente antidecapante (1,64 g).

40 La pintura de referencia se prepara de la misma forma, en la que el producto a partir de la parte 5a) se sustituye con resina alquídica, con corrección con respecto a materia seca.

Las pinturas se aplican a placas de vidrio para prueba de secado de Beck-Koller (120 µm de espesor de película húmeda) y pruebas de dureza de péndulo de König (100 µm de espesor de película húmeda).

Se consiguen los siguientes resultados:

45

Tabla 6

Pintura	Beck-Koller T1 [h]	Beck-Koller T2 [h]	Beck-Koller T1 [h]	Beck-Koller T2 [h]	Péndulo de König 24 horas	Péndulo de König 72 horas	Péndulo de König 168 horas	Péndulo de König 336 horas
Ej. 5	1,5	2,5	3,5	7	18	19	18	18
Ref.	1,5	4,5	11	> 24	7	9	10	11

Ejemplo 6

50

Pases de RMN para nanoaglutinante de secado al aire a base de núcleo de Si

a) Preparación de aglutinante de secado al aire con núcleo de Si. Con ácido graso de girasol

55 Un polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado, tal como se da en el ejemplo 1, se carga en un matraz

redondo de ½ litro (42,35 g). Se cargan xileno (141,18 g) y ácido graso de girasol (98,82 g). La trampa de agua se carga con xileno. La mezcla se calienta hasta 140-150 °C bajo agitación adecuada (200 rpm) y atmósfera inerte (N₂). El agua de producto de condensación se retira por drenado y el xileno se recircula al matraz redondo durante el procedimiento. A un índice de acidez de 10 mg de KOH / g de resina, se aplica un vacío (100-150 mbar), en el que se retiran el agua residual y el xileno. El producto final se diluye en trementina mineral de elevado punto de inflamación (37,65 g). El índice de acidez final es de 8 mg de KOH / g de resina.

b) A 80-100 mg de la muestra se añadieron 0,7 ml de C6D6. Las muestras se agitaron hasta que fueron homogéneas. Se ejecutaron espectros de RMN de ¹H.

Se hallaron enlaces de amida en el nanoaglutinante. Esto se origina a partir de la amidación de amina con ácido graso. El pico de ácido carboxílico en el ácido graso desaparece después de la amidación, cuando este se consume en la reacción. Los dobles enlaces del ácido graso están intactos después de la amidación. Una evaluación de espectros se da en la tabla 6.

Tabla 7
Evaluación de los espectros de H

ppm	aglutinante de área Ej. 6	ácido graso de girasol de área	Espectro	Comentario
11-12		0,9	¹ H	COOH
8-9	0,9		¹ H	NH-C=O
5,5	4,7	5,0	¹ H	CH=CH

Ejemplo 7

Nanoaglutinante de secado al aire a base de núcleo de Si / Ti en pintura a base de resina alquídica

a) Preparación de polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado con núcleo de Si / Ti

Butil glicol (250 g), ácido acético (3,75 g) y tetraisopropóxido de titanio (21,98 g) se pesan en un matraz de 2 litros. La mezcla se agita bajo atmósfera inerte. Una mezcla de agua (3,516 g) y butil glicol (100 g) se añade gota a gota al matraz a temperatura ambiente. La mezcla se agita durante 10 min. Una mezcla de amina propil trietoxi silano (50,83 g), anhídrido ftálico (0,072 g) y butil glicol (250 g) se añade gota a gota al matraz a temperatura ambiente. Cuando todo el amina propil tri-etoxi silano se ha añadido (20 min), la mezcla se ejecuta con agitación adecuada y reflujo durante 60 min.

b) Preparación de aglutinante de secado al aire con núcleo de Si / Ti. Con ácido graso de soja y anhídrido ftálico

Un polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado (82,34 g) tal como se ha mostrado en lo que antecede, disuelto en butil glicol (materia seca 42 %) se carga en un matraz redondo de ½ litro. Se cargan xileno (79,61 g) y ácido graso de soja (43,98 g). La trampa de agua se carga con xileno. La mezcla se calienta hasta 150-160 °C bajo agitación adecuada (200 rpm) y atmósfera inerte (N₂). El agua de producto de condensación se retira por drenado y el xileno se recircula al matraz redondo durante el procedimiento. A un índice de acidez de 10 mg de KOH / g de resina, el lote se enfría hasta por debajo de la temperatura de destilación y se carga FSA (7,27 g). La mezcla se calienta de nuevo hasta 150-160 °C. A un índice de amina de 2-5 mg de KOH / g de resina, se aplica un vacío (100-150 mbar), en el que se retiran el agua residual, el xileno y el butil glicol. El producto final se diluye en trementina mineral de elevado punto de inflamación (96,80 g) antes de enfriar. El índice de acidez final es de 29 mg de KOH / g de resina.

c) Propiedades de pintura conseguidas para el nanoaglutinante preparado en el ejemplo 7b

Resina alquídica (26,48 g), trementina mineral de elevado punto de inflamación (17,88 g) y agente secante de Ca (2,40 g) se mezclan y se ponen en agitación en recipiente de disolución. Dióxido de titanio (81,36 g), carga (carbonato de calcio, 58,68 g) y Bentone (2,04 g) se añaden a la mezcla. Moler la mezcla durante 10-20 min.

La velocidad de agitación se reduce, y lo siguiente se carga a continuación: Resina alquídica (134,56 g), el producto a partir de la parte 7b) (68,15 g), trementina mineral de elevado punto de inflamación (64,13 g), agente secante de cobalto 10 % (1,28), agente secante de Zr 18 % (1,40 g) y agente antidecapante (1,64 g).

La pintura de referencia se prepara de la misma forma, en la que el producto a partir de la parte 7b) se sustituye con resina alquídica, con corrección con respecto a materia seca.

Las pinturas se aplican a placas de vidrio para prueba de secado de Beck-Koller (120 µm de espesor de película húmeda) y pruebas de dureza de péndulo de König (100 µm de espesor de película húmeda).

Se consiguen los siguientes resultados:

Tabla 8

Pintura	Beck-Koller T1 [h]	Beck-Koller T2 [h]	Beck-Koller T3 [h]	Beck-Koller T4 [h]	Péndulo de König 24 horas	Péndulo de König 96 horas	Péndulo de König 168 horas	Péndulo de König 336 horas
Ej. 7	3	11	14	22	7	7	8	9
Ref.	3	11	17	29	5	5	6	7

Ejemplo 8

5 Nanoaglutinante de secado al aire a base de núcleo de Si y menos grupos amina en pintura a base de resina alquídica

10 a) Preparación de polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado con núcleo de Si que se prepara a partir de mezcla de silanos para menos grupos amina

15 Un polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado (275,33 g), tal como se da en el ejemplo 1 y butil glicol (505 g) se pesan en un matraz de 2 litros (mezcla 1). Una mezcla de tetraetoxi silano (178,475 g) y butil glicol (2000 g) se agita por separado (mezcla 2). Una tercera mezcla de agua (34,265 g) y butil glicol (350 g) se agita por separado (mezcla 3). La mezcla 1 y la mezcla 2 se agitan de manera conjunta y se calientan hasta 50 °C. La mezcla 3 se añade a continuación de lo anterior gota a gota al matraz a temperatura ambiente. La mezcla se agita durante 10 min. La mezcla se ejecuta a continuación de lo anterior con agitación adecuada y reflujo durante 60 min. Los productos de destilación se retiran por destilación, en donde la presión se reduce según se requiera.

20 b) Preparación de aglutinante de secado al aire con núcleo de Si. Con ácido graso de tall oil y anhídrido ftálico

25 Un polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado (90,18 g) tal como se ha mostrado en lo que antecede, disuelto en butil glicol (materia seca 50 %) se carga en un matraz redondo de ½ litro. A continuación se carga xileno (120,60 g) antes de que se cargue ácido graso de tall oil (26,30 g). La trampa de agua se carga con xileno. La mezcla se calienta hasta 140-150 °C bajo agitación adecuada (200 rpm) y atmósfera inerte (N₂). El agua de producto de condensación se retira por drenado y el xileno se recircula al matraz redondo durante el procedimiento. A un índice de acidez de 10 mg de KOH / g de resina, el lote se enfría hasta por debajo de la temperatura de destilación y se carga FSA (17,17 g). La mezcla se calienta de nuevo hasta 140-150 °C. A un índice de amina de 2-8 mg de KOH / g de resina, se aplica un vacío (100-150 mbar), en el que se retiran el agua residual, el xileno y el butil glicol. El producto final se diluye en trementina mineral de elevado punto de inflamación (165,75 g). El índice de acidez final es de 21 mg de KOH / g de resina.

c) Propiedades de pintura conseguidas para el nanoaglutinante preparado en el ejemplo 8b)

35 Resina alquídica (26,48 g), trementina mineral de elevado punto de inflamación (17,88 g) y agente secante de Ca (2,40 g) se mezclan y se ponen en agitación en recipiente de disolución. Dióxido de titanio (81,36 g), carga (carbonato de calcio, 58,68 g) y Bentone (2,04 g) se añaden a la mezcla. Moler la mezcla durante 10-20 min.

40 La velocidad de agitación se reduce, y lo siguiente se carga a continuación: Resina alquídica (134,56 g), el producto a partir de la parte 8b) (73,49 g), trementina mineral de elevado punto de inflamación (58,79 g), agente secante de cobalto 10 % (1,28), agente secante de Zr 18 % (1,40 g) y agente antidecapante (1,64 g).

45 La pintura de referencia se prepara de la misma forma, en la que el producto a partir de la parte 8b) se sustituye con resina alquídica, con corrección con respecto a materia seca.

Las pinturas se aplican a placas de vidrio para prueba de pruebas de dureza de péndulo de König (100 µm de espesor de película húmeda).

Se consiguen los siguientes resultados:

50

Tabla 9

Pintura	Péndulo de König 24 horas	Péndulo de König 96 horas	Péndulo de König 168 horas	Péndulo de König 336 horas
Ej. 8	6	10	12	15
Ref.	5	5	6	7

Ejemplo 9

55 Nanoaglutinante de secado al aire a base de núcleo de Si y con grupos metilo (para viscosidad inferior) en pintura a

base de resina alquídica

a) Preparación de polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado con núcleo de Si y grupos metilo

5 Butil glicol (800 g) y metil trietoxi silano (334,3 g) se pesan en un matraz de 2 litros. La mezcla se agita bajo atmósfera inerte. Una mezcla de agua (101,25 g) y butil glicol (200 g) se añade gota a gota al matraz a temperatura ambiente. La mezcla se agita durante 10 min. La mezcla se ejecuta a continuación de lo anterior con agitación adecuada y reflujo durante 60 min. Una mezcla de amina propil trietoxi silano (415,05 g), anhídrido ftálico (2,56 g) y butil glicol (800 g) se añade gota a gota al matraz a temperatura ambiente. Una mezcla de agua (101,25 g) y butil glicol (283 g) se añade gota a gota al matraz a temperatura ambiente. La mezcla se agita durante 10 min. y se ejecuta con agitación adecuada y reflujo durante 60 min. Los productos de destilación se retiran por destilación, en donde la presión se reduce según se requiera.

15 b) Preparación de aglutinante de secado al aire con núcleo de Si y grupos metilo. Con ácido graso de soja y anhídrido ftálico

Un polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado (144,92 g) tal como se ha mostrado en lo que antecede, disuelto en butil glicol (materia seca 34,4 %) se carga en un matraz redondo de ½ litro. A continuación se carga xileno (72,85 g) antes de que se cargue ácido graso de soja (69,81 g). La trampa de agua se carga con xileno. La mezcla se calienta hasta 150-160 °C bajo agitación adecuada (200 rpm) y atmósfera inerte (N₂). El agua de producto de condensación se retira por drenado y el xileno se recircula al matraz redondo durante el procedimiento. A un índice de acidez de 10 mg de KOH / g de resina, el lote se enfría hasta por debajo de la temperatura de destilación y se carga FSA (3,19 g). La mezcla se calienta de nuevo hasta 150-160 °C. A un índice de amina de 2-8 mg de KOH / g de resina, se aplica un vacío (100-150 mbar), en el que se retiran el agua residual, el xileno y el butil glicol. El producto final se diluye en trementina mineral de elevado punto de inflamación (140,24 g) antes de enfriar. El índice de acidez final es de 6 mg de KOH / g de resina.

c) Propiedades de pintura conseguidas para el nanoaglutinante preparado en el ejemplo 9b)

30 Resina alquídica (26,48 g), trementina mineral de elevado punto de inflamación (17,88 g) y agente secante de Ca (2,40 g) se mezclan y se ponen en agitación en recipiente de disolución. Dióxido de titanio (81,36 g), carga (carbonato de calcio, 58,68 g) y Bentone (2,04 g) se añaden a la mezcla. Moler la mezcla durante 10-20 min.

35 La velocidad de agitación se reduce, y lo siguiente se carga a continuación: Resina alquídica (134,56 g), el aglutinante a partir de la parte 9b) (62,34 g), trementina mineral de elevado punto de inflamación (69,94 g), agente secante de cobalto 10 % (1,28), agente secante de Zr 18 % (1,40 g) y agente antidecapante (1,64 g).

40 La pintura de referencia se prepara de la misma forma, en la que el producto a partir de la parte 9b) se sustituye con resina alquídica, con corrección con respecto a materia seca.

Las pinturas se aplican a placas de vidrio para prueba de pruebas de dureza de péndulo de König (100 µm de espesor de película húmeda). Se miden la viscosidad de alta cizalladura y la materia seca.

Se consiguen los siguientes resultados:

Tabla 10

Pintura	Viscosidad de ICI C&P 25 °C [P]	Materia seca en pintura [%]	Péndulo de König 24 horas	Péndulo de König 96 horas	Péndulo de König 168 horas	Péndulo de König 336 horas
Ej. 8	2,9	72,5	6	7	10	10
Ref.	2,9	73,4	6	7	7	7

Ejemplo 10

50 Nanoaglutinante de secado al aire a base de núcleo de Si y con menos grupos amina en pintura a base de resina alquídica

55 a) Preparación de polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado con núcleo de Si que se prepara a partir de mezcla de silanos para menos grupos amina

60 Un polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado (275,33 g), tal como se da en el ejemplo 1 y butil glicol (505 g) se pesan en un matraz de 2 litros (mezcla 1). Una mezcla de tetraetoxi silano (178,475 g) y butil glicol (2000 g) se agita por separado (mezcla 2). Una tercera mezcla de agua (34,265 g) y butil glicol (350 g) se agita por separado (mezcla 3). La mezcla 1 y la mezcla 2 se agitan de manera conjunta y se calientan hasta 50 °C. La mezcla 3 se añade a continuación de lo anterior gota a gota al matraz a temperatura ambiente. La mezcla se agita durante 10

min. La mezcla se ejecuta a continuación de lo anterior con agitación adecuada y reflujo durante 60 min. Los productos de destilación se retiran por destilación, en donde la presión se reduce según se requiera.

5 b) Preparación de aglutinante de secado al aire con núcleo de Si y menos grupos amina. Con ácido graso de soja y anhídrido ftálico

10 Un polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado (110,86 g) tal como se ha mostrado en lo que antecede, disuelto en butil glicol (materia seca 46,2 %) se carga en un matraz redondo de ½ litro. A continuación se carga xileno (127,87 g) antes de que se cargue ácido graso de soja (67,46 g). Se carga xileno en una trampa de agua. La mezcla se calienta hasta 140-150 °C bajo agitación adecuada (200 rpm) y atmósfera inerte (N₂). El agua de producto de condensación se retira por drenado y el xileno se recircula al matraz redondo durante el procedimiento. A un índice de acidez de 10 mg de KOH / g de resina, el lote se enfría hasta por debajo de la temperatura de destilación y se carga FSA (11,14 g). La mezcla se calienta de nuevo hasta 140-150 °C. A un índice de amina de 2-5 mg de KOH / g de resina, se aplica un vacío (100-150 mbar), en el que se retiran el agua residual, el xileno y el butil glicol. El producto final se diluye en trementina mineral de elevado punto de inflamación (182,67 g). El índice de acidez final es de 18 mg de KOH / g de resina.

15 c) Propiedades de pintura conseguidas para el nanoaglutinante preparado en el ejemplo 10b)

20 Resina alquídica (26,48 g), trementina mineral de elevado punto de inflamación (17,88 g) y agente secante de Ca (2,40 g) se mezclan y se ponen en agitación en recipiente de disolución. Dióxido de titanio (81,36 g), carga (carbonato de calcio, 58,68 g) y Bentone (2,04 g) se añaden a la mezcla. Moler la mezcla durante 10-20 min.

25 La velocidad de agitación se reduce, y los siguientes se cargan a continuación: Resina alquídica (134,56 g), el producto a partir de la parte 10b) (82,15 g), trementina mineral de elevado punto de inflamación (50,13 g), agente secante de cobalto 10 % (1,28), agente secante de Zr 18 % (1,40 g) y agente antidecapante (1,64 g).

30 La pintura de referencia se prepara de la misma forma, en la que el producto a partir de la parte 10b) se sustituye con resina alquídica, con corrección con respecto a materia seca.

Las pinturas se aplican a placas de vidrio para prueba de pruebas de dureza de péndulo de König (100 µm de espesor de película húmeda).

35 Se consiguen los siguientes resultados:

Tabla 11

Pintura	Péndulo de König 24 horas	Péndulo de König 96 horas	Péndulo de König 168 horas	Péndulo de König 336 horas
Ej. 10	6	7	8	10
Ref.	5	5	6	7

40 Ejemplo 11

Nanoaglutinante de secado al aire a base de núcleo de Al / Si en pintura a base de resina alquídica

45 a) Preparación de polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado con núcleo de Si / Al

50 Butil glicol (250 g) y quelato de éster di(sec-butóxido)-acetoacético de aluminio (150,50 g) se pesan en un matraz de 2 litros. La mezcla se agita bajo atmósfera inerte. Una mezcla de agua (27 g) y butil glicol (500 g) se añade gota a gota en el matraz en 18 min. a temperatura ambiente. La mezcla se agita durante 10 min. Una mezcla de amina propil trietoxi silano (110,685 g), anhídrido ftálico (0,166 g) y butil glicol (1000 g) se añade gota a gota al matraz a temperatura ambiente. Cuando se ha añadido todo el amina propil trietoxi silano (20 min), la mezcla se ejecuta con agitación adecuada y reflujo durante 60 min.

55 El termostato se ajusta a 160 °C. Los productos de destilación se retiran por destilación, en donde la presión se reduce según se requiera. La destilación se finaliza a 160 °C y menos de 1 gota de destilado por segundo (20-50 mbar).

b) Preparación de aglutinante de secado al aire con núcleo de Si / Al. Con ácido graso de soja.

60 Un polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado (254,17 g) tal como se ha mostrado en lo que antecede, disuelto en butil glicol (materia seca 32,3 %) se carga en un matraz redondo de ½ litro. A continuación se carga xileno (62,66 g) antes de que se cargue ácido graso de soja (24,14 g). Se carga xileno en una trampa de agua. La mezcla se calienta hasta 150-160 °C bajo agitación adecuada (200 rpm) y atmósfera inerte (N₂). El agua de producto de condensación se retira por drenado y el xileno se recircula al matraz redondo durante el procedimiento. A un

ES 2 451 511 T3

índice de amina de 2-5 mg de KOH / g de resina, se aplica un vacío (100-150 mbar), en el que se retiran el agua residual, el xileno y el butil glicol. El producto final se diluye en trementina mineral de elevado punto de inflamación (107,04 g). El índice de acidez final es de 30 mg de KOH / g de resina.

5 c) Propiedades de pintura conseguidas para el nanoaglutinante preparado en el ejemplo 11b)

Resina alquídica (26,48 g), trementina mineral de elevado punto de inflamación (17,88 g) y agente secante de Ca (2,40 g) se mezclan y se ponen en agitación en recipiente de disolución. Dióxido de titanio (81,36 g), carga (carbonato de calcio, 58,68 g) y Bentone (2,04 g) se añaden a la mezcla. Moler la mezcla durante 10-20 min.

10 La velocidad de agitación se reduce, y los siguientes se cargan a continuación: Resina alquídica (134,56 g), el producto a partir de la parte 11b) (62,08 g), trementina mineral de elevado punto de inflamación (70,20 g), agente secante de cobalto 10 % (1,28), agente secante de Zr 18 % (1,40 g) y agente antidecapante (1,64 g).

15 La pintura de referencia se prepara de la misma forma, en la que el producto a partir de la parte 11b) se sustituye con resina alquídica, con corrección con respecto a materia seca.

Las pinturas se aplican a placas de vidrio para prueba de secado de Beck-Koller (120 µm de espesor de película húmeda) y pruebas de dureza de péndulo de König (100 µm de espesor de película húmeda).

20 Se consiguen los siguientes resultados:

Tabla 12

Pintura	Beck-Koller T1 [h]	Beck-Koller T2 [h]	Beck-Koller T3 [h]	Beck-Koller T4 [h]	Péndulo de König 24 horas	Péndulo de König 96 horas	Péndulo de König 168 horas	Péndulo de König 336 horas
Ej. 11	2,5	5	5,5	13	10	11	13	15
Ref.	2,5	11,5	19	> 48	6	7	7	7

25 Ejemplo 12

Nanoaglutinante de secado al aire a base de núcleo de Al / Si en pintura a base de resina alquídica

30 a) Preparación de polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado con núcleo de Al / Si

35 Butil glicol (600 g) y quelato de éster di(sec-butóxido)-acetoacético de aluminio (135,90 g) se pesan en un matraz de 2 litros. La mezcla se agita bajo atmósfera inerte. Una mezcla de agua (16,2 g) y butil glicol (300 g) se añade gota a gota al matraz en 18 min. a temperatura ambiente. La mezcla se agita durante 10 min. Una mezcla de amina propil trietoxi silano (33,206 g), anhídrido ftálico (0,18 g) y butil glicol (600 g) se añade gota a gota en el matraz a temperatura ambiente. Cuando se ha añadido todo el amina propil trietoxi silano (20 min), la mezcla se ejecuta con agitación adecuada y reflujo durante 60 min.

40 Ajustar el termostato a 160 °C. Los productos de destilación se retiran por destilación, en donde la presión se reduce según se requiera. La destilación se finaliza a 160 °C y menos de 1 gota de destilado por segundo (20-50 mbar).

b) Preparación de aglutinante de secado al aire con núcleo de Al / Si. Con ácido graso de soja.

45 Un polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado (165,90 g) tal como se ha mostrado en lo que antecede, disuelto en butil glicol (materia seca 51,8 %) se carga en un matraz redondo de ½ litro. A continuación se carga xileno (65,60 g) antes de que se cargue ácido graso de soja (6,42 g). Se carga xileno en una trampa de agua. La mezcla se calienta hasta 150-155 °C bajo agitación adecuada (200 rpm) y atmósfera inerte (N₂). El agua de producto de condensación se retira por drenado y el xileno se recircula al matraz redondo durante el procedimiento. A un índice de amina de 2-10 mg de KOH / g de resina, se aplica un vacío (100-150 mbar), en el que se retiran el agua residual, el xileno y el butil glicol. El producto final se diluye en trementina mineral de elevado punto de inflamación (112,07 g) antes de enfriar. El índice de acidez final es de 6 mg de KOH / g de resina.

c) Propiedades de pintura conseguidas para el nanoaglutinante preparado en el ejemplo 12b)

55 Resina alquídica (26,48 g), trementina mineral de elevado punto de inflamación (17,88 g) y agente secante de Ca (2,40 g) se mezclan y se ponen en agitación en recipiente de disolución. Dióxido de titanio (81,36 g), carga (carbonato de calcio, 58,68 g) y Bentone (2,04 g) se añaden a la mezcla. Moler la mezcla durante 10-20 min.

60 La velocidad de agitación se reduce, y los siguientes se cargan a continuación: Resina alquídica (134,56 g), el producto a partir de la parte 12b) (63,12 g), trementina mineral de elevado punto de inflamación (69,16 g), agente secante de cobalto 10 % (1,28), agente secante de Zr 18 % (1,40 g) y agente antidecapante (1,64 g).

ES 2 451 511 T3

La pintura de referencia se prepara de la misma forma, en la que el producto a partir de la parte 12b) se sustituye con resina alquídica, con corrección con respecto a materia seca.

- 5 Las pinturas se aplican a placas de vidrio para prueba de secado de Beck-Koller (120 μm de espesor de película húmeda) y pruebas de dureza de péndulo de König (100 μm de espesor de película húmeda).

Se consiguen los siguientes resultados:

10

Tabla 13

Pintura	Beck-Koller T1 [h]	Beck-Koller T2 [h]	Beck-Koller T3 [h]	Péndulo de König 24 horas	Péndulo de König 96 horas	Péndulo de König 168 horas	Péndulo de König 336 horas
Ej. 12	3	7,5	9,5	11	14	15	17
Ref.	2,5	11,5	19	6	7	7	7

Ejemplo 13

- 15 Nanoaglutinante de secado al aire a base de núcleo de Zr / Si en pintura a base de resina alquídica

a) Preparación de polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado con núcleo de Zr / Al

- 20 Butil glicol (800 g), ácido acético (23,75 g) e isopropóxido de zirconio (280,78 g) se pesan en un matraz de 2 litros. La mezcla se agita bajo atmósfera inerte. Una mezcla de agua (22,68 g) y butil glicol (400 g) se añade gota a gota en el matraz en 18 min. a temperatura ambiente. La mezcla se agita durante 10 min. Una mezcla de amina propil trietoxi silano (44,274 g), anhídrido ftálico (0,066 g) y butil glicol (800 g) se añade gota a gota al matraz a temperatura ambiente. Cuando se ha añadido todo el amina propil trietoxi silano (20 min), la mezcla se ejecuta con agitación adecuada y reflujo durante 60 min.

25

b) Preparación de aglutinante de secado al aire con núcleo de Zr / Al. Con ácido graso de soja

- 30 Un polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado (196,02 g) tal como se ha mostrado en lo que antecede, disuelto en butil glicol (materia seca 27,2 %) se carga en un matraz redondo de $\frac{1}{2}$ litro. A continuación se carga xileno (48,32 g) antes de que se cargue ácido graso de soja (47,01 g). Se carga xileno en una trampa de agua. La mezcla se calienta hasta 155-160 $^{\circ}\text{C}$ bajo agitación adecuada (200 rpm) y atmósfera inerte (N_2). El agua de producto de condensación se retira por drenado y el xileno se recircula al matraz redondo durante el procedimiento. A un índice de amina de 2-7 mg de KOH / g de resina, se aplica un vacío (100-150 mbar), en el que se retiran el agua residual, el xileno y el butil glicol. El producto final se diluye en trementina mineral de elevado punto de inflamación (130,87 g). El índice de acidez final es de 48 mg de KOH / g de resina.

35

c) Propiedades de pintura conseguidas para el nanoaglutinante preparado en el ejemplo 13b)

- 40 Resina alquídica (26,48 g), trementina mineral de elevado punto de inflamación (17,88 g) y agente secante de Ca (2,40 g) se mezclan y se ponen en agitación en recipiente de disolución. Dióxido de titanio (81,36 g), carga (carbonato de calcio, 58,68 g) y Bentone (2,04 g) se añaden a la mezcla. Moler la mezcla durante 10-20 min.

- 45 La velocidad de agitación se reduce, y los siguientes se cargan a continuación: Resina alquídica (134,56 g), el producto a partir de la parte 13b) (69,89 g), trementina mineral de elevado punto de inflamación (62,39 g), agente secante de cobalto 10 % (1,28), agente secante de Zr 18 % (1,40 g) y agente antidecapante (1,64 g).

La pintura de referencia se prepara de la misma forma, en la que el producto a partir de la parte 13b) se sustituye con resina alquídica, con corrección con respecto a materia seca.

- 50 Las pinturas se aplican a placas de vidrio para prueba de secado de Beck-Koller (120 μm de espesor de película húmeda) y pruebas de dureza de péndulo de König (100 μm de espesor de película húmeda).

Se consiguen los siguientes resultados:

55

Tabla 14

Pintura	Péndulo de König 24 horas	Péndulo de König 96 horas	Péndulo de König 168 horas	Péndulo de König 336 horas
Ej. 13	11	9	9	9
Ref.	5	5	6	7

Ejemplo 14

5 a) Preparación de nanoaglutinante que es diluible en agua

Un polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado, tal como se da en el ejemplo 1, se carga en un matraz redondo de ½ litro (110,59 g). Esto se disuelve en xileno y etanol en una relación de 1:1 (materia seca 45,98 %). Se cargan xileno (129,03 g) y ácido graso de soja (57,05 g). Se carga xileno en una trampa de agua después de que el etanol se retire por destilación. La mezcla se calienta hasta 140-145 °C bajo agitación adecuada (200 rpm) y atmósfera inerte (N₂). El agua de producto de condensación se retira por drenado y el xileno se recircula al matraz redondo durante el procedimiento. A un índice de acidez de > 10 mg de KOH / g de resina se carga FSA (23,56 g). La solución se calienta hasta 145-150 °C. A un índice de acidez de aproximadamente 5, se aplica un vacío (100-150 mbar) con el fin de extraer del procedimiento el xileno y el agua de condensación. Se carga TMA (7,22 g) a 125 °C, y la solución se calienta adicionalmente hasta 130 °C. 20 min después de que se disuelva el TMA, la mezcla se enfría.

15 El índice de acidez final es de 28 mg de KOH / g de resina.

b) El aglutinante (10 g) a partir de la parte 14a) se diluye hasta un 60 % materia seca en butil glicol. Se añaden con agitación amoniaco (0,2 g, 25 % de solución) y agua (3,8 g). La solución es transparente.

20 Ejemplo 15

Determinación de distribución de tamaño de partículas para nanoaglutinante de secado al aire a base de núcleo de Si

25 a) Preparación de polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado con núcleo de Si y menos grupos amina

Un polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado (758,89 g), tal como se da en el ejemplo 1 y butil glicol (450 g) se pesan en un matraz de 2 litros (mezcla 1). Una mezcla de tetraetoxi silano (164,32 g) y butil glicol (550 g) se agita por separado (mezcla 2). Una tercera mezcla de agua (62,86 g) y butil glicol (720,66 g) se agita por separado (mezcla 3). La mezcla 1 y la mezcla 2 se agitan de manera conjunta y se calientan hasta 50 °C. La mezcla 3 se añade a continuación de lo anterior gota a gota al matraz a temperatura ambiente. La mezcla se agita durante 10 min. La mezcla se ejecuta a continuación de lo anterior con agitación adecuada y reflujo durante 60 min. Los productos de destilación se retiran por destilación, en donde la presión se reduce según se requiera.

35 b) Preparación de aglutinante de secado al aire con núcleo de Si. Con ácido graso de soja y anhídrido ftálico.

Un polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado (40,77 g) tal como se ha mostrado en lo que antecede, disuelto en butil glicol (materia seca 68,35 %) se carga en un matraz redondo de ½ litro. A continuación se carga xileno (159,58 g) antes de que se cargue ácido graso de soja (35,19 g). Se carga xileno en una trampa de agua. La mezcla se calienta hasta 140-150 °C bajo agitación adecuada (200 rpm) y atmósfera inerte (N₂). El agua de producto de condensación se retira por drenado y el xileno se recircula al matraz redondo durante el procedimiento. A un índice de acidez de 10 mg de KOH / g de resina, el lote se enfría hasta por debajo de la temperatura de destilación y se carga FSA (5,94 g). La mezcla se calienta de nuevo hasta 140-150 °C. A un índice de amina de 2-5 mg de KOH / g de resina, se aplica un vacío (100-150 mbar), en el que se retiran el agua residual, el xileno y el butil glicol. El producto final se diluye en trementina mineral de elevado punto de inflamación (178,53 g). El índice de acidez final es de 9 mg de KOH / g de resina.

50 c) La distribución de tamaños y el tamaño de partículas se determinaron mediante el uso de un método de dispersión de luz (Zetasizer DTS5300, Malvern Instruments Ltd, Inglaterra). La figura 1 muestra la distribución de tamaño de partículas para polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado, que se prepara en el ejemplo 15a, en la que la muestra se analiza 3 veces. El tamaño de partículas promedio es de 14 nm. La figura 2 muestra la distribución de tamaño de partículas para la dispersión de aglutinante que se prepara en el ejemplo 15b (10 % en peso en THF) en la que la muestra se analiza 3 veces. El tamaño de partículas promedio es de 35 nm.

REIVINDICACIONES

1. Aglutinante para pintura de secado al aire, a base de nanopartículas que contienen óxido de metal con ramas orgánicas insaturadas, caracterizado porque por lo menos un átomo de metal de la nanopartícula está unido químicamente a una rama orgánica con por lo menos una funcionalidad etilénica insaturada; y el aglutinante incluye la siguiente subestructura química:
- $$O_{1,5}Si-(CH_2)_p-NH-C(O)-(CH_2)_q-(CH=CH)_x-(CH_2)_r-(CH=CH-CH_2)_y-(CH_2)_s-(CH=CH)_z-(CH_2)_t-CH_3$$
- en la que p es un número entero de 1 a 24
q, r, s, t son un número entero de 0 a 21
x, z son un número entero de 0 a 4
y es un número entero de 0 a 6
y los átomos de oxígeno de la parte de $O_{1,5}Si$ están unidos con átomos de metal.
2. El aglutinante de la reivindicación 1, caracterizado porque óxido de metal y rama orgánica están unidos entre sí con enlaces químicos covalentes estables frente a hidrólisis en el que los enlaces químicos covalentes estables frente a hidrólisis son más resistentes frente a hidrólisis que los enlaces de éster.
3. El aglutinante de la reivindicación 1, caracterizado porque el átomo de metal de las nanopartículas que contienen óxido de metal se elige de entre Si, Al, Zr, Ce, Zn, Sn, Fe y Ti.
4. El aglutinante de la reivindicación 1, caracterizado porque el aglutinante es soluble o dispersable en agua.
5. Aglutinante de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque el aglutinante se encuentra presente en una mezcla con partículas que se eligen de entre partículas de óxido de metal, pigmentos orgánicos y cargas.
6. El aglutinante de la reivindicación 5, caracterizado porque las partículas tienen un diámetro de entre 5 nm y 1000 nm.
7. El aglutinante de la reivindicación 6, caracterizado porque las partículas de óxido de metal se eligen de entre óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de zirconio y óxido de hierro.
8. Procedimiento para la preparación del aglutinante de las reivindicaciones 1-7, en el que en una primera etapa se prepara un polímero híbrido orgánico / inorgánico polirramificado cuando se convierten compuestos de metal hidrolizables con grupos amina funcionales a través de hidrólisis y condensación caracterizado porque el procedimiento comprende por lo menos una etapa de procedimiento adicional, en la que uno o más de dichos grupos amina funcionales se hace o hacen reaccionar con por lo menos un compuesto orgánico insaturado de tal modo que se forma un enlace químico covalente o enlace iónico, entre el átomo de N del grupo amina funcional y por lo menos un átomo del compuesto orgánico insaturado.
9. El procedimiento de la reivindicación 8, caracterizado porque el compuesto orgánico insaturado se elige de entre ácidos grasos insaturados y derivados de ácidos grasos insaturados.
10. El procedimiento de la reivindicación 8, caracterizado porque el compuesto de metal hidrolizable con grupos amina funcionales se elige de entre 3-amina propil trietoxi silano y 3-amina propil trimetoxi silano.
11. El procedimiento de la reivindicación 8, caracterizado porque la primera etapa comprende además la reacción de compuestos de metal hidrolizables sin grupos amina funcionales, además de compuestos de metal hidrolizables con grupos amina funcionales.
12. El procedimiento de la reivindicación 11, caracterizado porque los compuestos de metal hidrolizables sin grupos amina funcionales se eligen de entre alcóxidos y carboxilatos de silicio, aluminio, titanio y zirconio.
13. El procedimiento de la reivindicación 8, caracterizado porque comprende la reacción de por lo menos un silano con la siguiente composición:
- $$(Z^-)_mSi(-Y)_{4-n-m}$$
- en el que n es un número entero de 0 a 2
m es un número entero de 1 a 3
Y se elige de entre alcoxi, carboxilo y halógeno
Z se elige de entre hidrógeno, alquilo, arilo, alquilo sustituido, arilo sustituido.
14. El procedimiento de las reivindicaciones 8 y 9, caracterizado porque los grupos amina funcionales se hacen reaccionar con compuestos orgánicos que se eligen de entre anhídridos, compuestos epoxídicos, ésteres, ácidos

orgánicos saturados, ácidos sulfónicos e hidroxiácidos además de los compuestos orgánicos insaturados.

- 5 15. El procedimiento de las reivindicaciones 8 y 14, caracterizado porque el compuesto orgánico es por lo menos un anhídrido cíclico, y esas estructuras de amida que resultan de la reacción con el anhídrido cíclico, se desprotonan y, por lo tanto, se ionizan con bases o compuestos alcalinos adecuados.
16. El procedimiento de la reivindicación 15, caracterizado porque el anhídrido cíclico es anhídrido ftálico.
- 10 17. El procedimiento de la reivindicación 8, caracterizado porque el compuesto orgánico tiene por lo menos un grupo ácido carboxílico funcional, que después de la reacción se desprotona y, por lo tanto, se ioniza con bases o compuestos alcalinos adecuados.
18. El procedimiento de la reivindicación 17, caracterizado porque el compuesto orgánico es anhídrido trimelítico.
- 15 19. Pintura o laca de secado al aire, caracterizada porque contiene por lo menos un aglutinante de las reivindicaciones 1-7.
- 20 20. La pintura o laca de secado al aire de la reivindicación 19, caracterizada porque adicionalmente contiene uno o más otros aglutinantes.
- 25 21. La pintura o laca de secado al aire de la reivindicación 20, caracterizada porque uno o más de los otros aglutinantes se elige o eligen de entre resina alquídica, poliéster modificado por ácido graso, poliuretano modificado por ácido graso, aceite de linaza, resina alquídica modificada por uretano, resina acrílica alifuncional o resina acrílica modificada por ácido graso.
- 30 22. La pintura o laca de secado al aire de las reivindicaciones 19-21, caracterizada porque la pintura / laca contiene un 1-90 por ciento en peso de aglutinante.
- 35 23. La pintura o laca de secado al aire de las reivindicaciones 19-22, caracterizada porque la pintura se elige de entre pintura a base de resina alquídica tixotrópica de poliamida y pintura a base de resina alquídica tixotrópica de poliuretano.
24. La pintura o laca de secado al aire de las reivindicaciones 19-23, caracterizada porque la pintura se aplica a un sustrato.

Figura 1

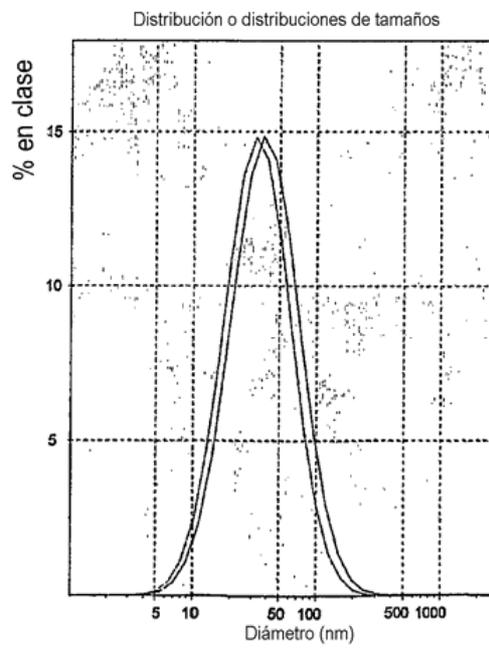
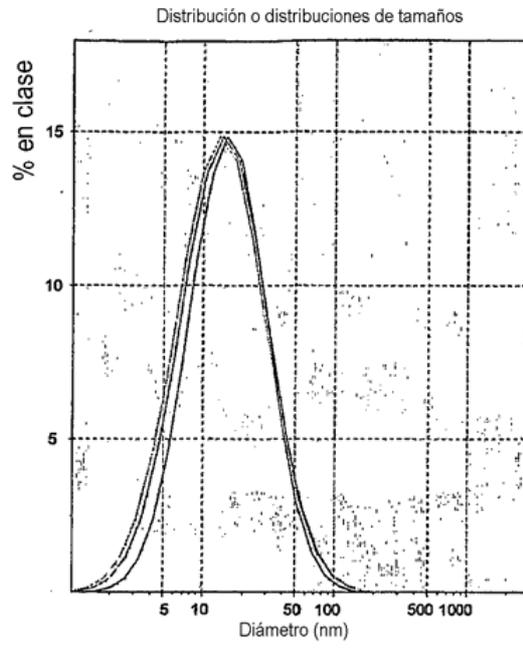


Figura 2