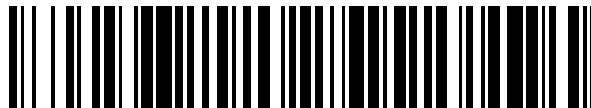


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 456 270**

51 Int. Cl.:

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 2/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2008** **E 08867564 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014** **EP 2235077**

54 Título: **Recubrimientos hidrosolubles con una resistencia temprana a la decoloración por agua y una resistencia química mejoradas**

30 Prioridad:

20.12.2007 US 15423 P

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

21.04.2014

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.
(100.0%)
9911 BRECKSVILLE ROAD
CLEVELAND, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**HSU, SHUI-JEN RAYMOND y
BLANKSCHAEN, ELIZABETH**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 456 270 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

Recubrimientos hidrosolubles con una resistencia temprana a la decoloración por agua y una resistencia química mejoradas

5

Campo de la invención

Se describen recubrimientos hidrosolubles que tienen una buena resistencia a la decoloración y resistencia a los contaminantes domésticos habituales. Los recubrimientos comprenden polímeros procedentes de a) monómeros etilénicamente insaturados que contienen fósforo, b) un monómero que contiene carbonilo y un sistema de reticulación, y un tensioactivo de fosfato y/o un tensioactivo polimerizable.

10

Antecedentes de la invención

Los recubrimientos hidrosolubles se aplican habitualmente a una amplia variedad de sustratos, tales como madera, metales, mampostería, yeso, estuco, y plástico. En muchas de estas aplicaciones el recubrimiento, que se basa en un polímero en emulsión, está expuesto a entornos húmedos provocados por la lluvia, el rocío, la nieve y otras fuentes de agua. En algunas aplicaciones el recubrimiento está expuesto al agua durante periodos de tiempo prolongados. No obstante, los recubrimientos hidrosolubles, en particular recubrimientos acuosos transparentes, tienden a decolorarse o a blanquearse cuando se exponen al agua. Algunas técnicas anteriores han abordado este problema usando enfoques de auto-reticulación.

15

20

La patente de Estados Unidos 4.267.091 divulga el uso de monómeros que contienen grupos carbonilo, dihidrazidas alifáticas solubles en agua y sales metálicas tales como sales de cinc para mejorar el blanqueamiento (decoloración) del agua.

25

La patente de Estados Unidos 4.959.428 divulga el uso de un copolímero que contiene un carbonilo soluble en agua que tiene un dispersante polimérico para preparar polímeros en emulsión y mejorar el efecto anti-blanqueante.

30

La patente de Estados Unidos 4.654.357, patente de Estados Unidos 5.447.970, patente de Estados Unidos 5.472.996, patente de Estados Unidos 6.117.936, patente de Estados Unidos 6.512.042, patente de Estados Unidos 6.515.042, y patente de Estados Unidos 6.538.062 divulga polímeros con monómeros que contienen carbonilo para mejorar las propiedades del recubrimiento.

35

Algunas técnicas anteriores también han enseñado un enfoque para reducir el blanqueamiento por agua; no obstante, no son adecuadas para aplicaciones de recubrimiento.

La patente de Estados Unidos 0 515 042 B2 y la patente de Estados Unidos 2005/02455662 A1 divulgan polímeros en emulsión que contienen estireno con tensioactivos polimerizables para mejorar la resistencia al blanqueamiento por agua de adhesivos sensibles a la presión.

40

El documento WO 2004/029172 divulga el uso de monómeros que contienen grupos aldehído o cetona y tensioactivos polimerizables para mejorar la resistencia al blanqueamiento por agua para adhesivos extraíbles sensibles a la presión.

45

El documento FR 2867478 divulga composiciones de recubrimiento hidrosolubles que se pueden usar como recubrimiento para un sustrato metálico o plástico.

Ninguna de las técnicas anteriores aborda el problema de la resistencia temprana a la decoloración o blanqueamiento por agua para aplicaciones de recubrimiento. Actualmente existe la necesidad de barnices hidrosolubles y sellantes de agua que tengan una buena resistencia temprana a la decoloración por agua, tal como después de dos a cuatro horas de tiempo de secado en condiciones normales, para soportar lluvia inesperada, agua de riego, o agua de una piscina. En ninguna de las técnicas anteriores se enseña las composiciones poliméricas divulgadas para la resistencia temprana a la decoloración por agua.

50

Los recubrimientos hidrosolubles con frecuencia también ofrecen una mala resistencia a productos químicos que se usan habitualmente en hogares y oficinas, tales como gasolina, aceite de motor, líquido de frenos, líquido de transmisión, limpiadores domésticos, líquidos para limpiar ventanas, anticongelante, y similares. Las técnicas anteriores mencionadas más arriba han enseñado el uso de monómeros que contienen carbonilo para mejorar la resistencia a productos químicos. También es deseable que dichos recubrimientos hidrosolubles ofrezcan una buena adhesión a sustratos típicos y un alto nivel de resistencia a productos químicos habituales. Dichas composiciones de recubrimiento hidrosolubles serían de un valor particular para la utilización en estructuras de mampostería pintadas, tales como la superficie de hormigón, de baldosas, o de ladrillos.

60

65

Sumario de la invención

Esta invención divulga un polímero que es de un valor particular para su utilización en la fabricación de formulaciones de recubrimiento hidrosolubles, tales como barnices, sellantes de agua, y pinturas. Los recubrimientos fabricados con estos polímeros ofrecen una excelente resistencia temprana a la decoloración o blanqueamiento por agua y no son propensos a la formación de manchas o a la decoloración por agua tras su exposición al agua. También ofrecen una resistencia excelente a productos químicos domésticos habituales, tales como gasolina, aceite de motor, líquido de frenos, líquido de transmisión, limpiadores domésticos, líquidos para limpiar ventanas, anticongelante, y similares.

Los polímeros usados de acuerdo con esta invención son útiles para su uso en la fabricación de composiciones de recubrimiento, tales como pinturas o barnices, para su uso en mampostería u hormigón. En particular, tienen unas características excelentes para su utilización en la preparación de recubrimientos para estructuras de mampostería. Por ejemplo, los polímeros de esta invención son de un valor particular para su uso en la preparación de pinturas y sellantes de agua para su aplicación a suelos de garaje y entradas de coches de hormigón. Esto se debe a que se adhieren bien al hormigón y son resistentes al agua, la gasolina, el aceite de motor, el líquido de frenos, el líquido de transmisión, anticongelante, y una amplia variedad de otros productos químicos que se vierten normalmente en los suelos de garaje y entradas de coches de hormigón.

La presente invención se refiere más específicamente al uso de una composición de recubrimiento hidrosoluble que está comprendida de (1) agua; (2) una composición polimérica en emulsión que está comprendida: (a) del 0,5 % en peso al 15 % en peso de un monómero con una función carbonilo, (b) del 0,1 % en peso al 10 % en peso de un monómero que contiene fósforo, y (c) del 0,05 % en peso al 5 % en peso de un tensioactivo de fosfato o un tensioactivo polimerizable; y (3) al menos un agente auxiliar de coalescencia, como recubrimiento para mampostería y hormigón.

La invención además se refiere al uso de un polímero en emulsión que está comprendido:

(a) del 0,05 % en peso al 8 % en peso de un tensioactivo polimerizable, (b) del 0,5 % en peso al 20 % en peso de un monómero con una función carbonilo, (c) del 0,1 % en peso al 10 % en peso de un monómero que contiene fósforo, y (d) al menos un monómero etilénicamente insaturado,

como recubrimiento para mampostería y hormigón.

Las realizaciones preferidas de la invención son evidentes a partir de las reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada de la invención

De forma inesperada se ha comprobado que la combinación de monómeros con una función carbonilo y monómeros que contienen fósforo en una composición polimérica ofrece una mucha mejor resistencia química que el monómero con una función carbonilo solo.

Los polímeros usados en las composiciones de recubrimiento a base de agua de acuerdo con esta invención están comprendidos (a) del 0,5 % en peso al 15 % en peso de un monómero con una función carbonilo, (b) del 0,1 % en peso al 10 % en peso de un monómero que contiene fósforo, (c) del 0,05 % en peso al 5 % en peso de un tensioactivo de fosfato o un tensioactivo polimerizable y opcionalmente (d) al menos un agente de reticulación que tiene dos o más grupos hidrazida por molécula. El agente de reticulación es opcional puesto que se puede añadir en un momento posterior cuando se formule una composición de recubrimiento a partir del polímero.

Las composiciones hidrosolubles usadas de acuerdo con esta invención se preparan con estos polímeros. Dichas composiciones de recubrimiento hidrosolubles están comprendidas de (1) agua; (2) una composición polimérica en emulsión que está comprendida: (a) del 0,5 % en peso al 15 % en peso de un monómero con una función carbonilo, (b) del 0,1 % en peso al 10 % en peso de un monómero que contiene fósforo, (c) del 0,05 % en peso al 5 % en peso de un tensioactivo de fosfato o un tensioactivo polimerizable; (d) al menos un agente de reticulación que tiene dos o más grupos hidrazida por molécula; y opcionalmente (3) al menos un agente auxiliar de coalescencia. El agente de reticulación es opcional puesto que se puede añadir en un momento posterior cuando se formule una composición de recubrimiento a partir del polímero.

Los tensioactivos de fosfato adecuados para su uso en la presente invención incluyen aquellos que tienen al menos un grupo fosfato, así como sus sales. Las sales incluyen pero no están limitadas a sales de sodio, potasio, litio, y amonio. Ejemplos no limitantes de tensioactivos de fosfato que tienen al menos un grupo fosfato y sus sales incluyen los ésteres de mono y difosfato de nonil fenol etoxilato, éster fosfatos de tridecil alcohol etoxilato, éster fosfatos de isodecil etoxilato, y otros éster fosfatos de etoxilatos aromáticos y etoxilatos alifáticos, éster fosfatos de alquil C₁₀-C₁₆ etoxilatos/proxoxilatos y similares, y sus mezclas. Otra clase de tensioactivos que contienen grupos fosfato incluyen éster fosfatos de alquil C₁₀-C₁₆ etoxilatos/proxoxilatos en donde los tensioactivos consisten en al menos el 50 % en peso de grupos de óxido de etileno y óxido de propileno, y la proporción de grupos de óxido de etileno y grupos

óxido de propileno es, en cada caso, de al menos el 10 % en peso, en base a la cantidad total de los grupos óxido de etileno y grupos óxido de propileno. Dichos tensioactivos se describen en la patente de Estados Unidos 6.348.528.

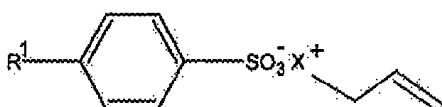
- 5 Los tensioactivos de fosfato disponibles en el mercado incluyen aquellos que aparecen en Emulsifiers and Detergents de McCutcheon (edición de 2004), tales como Rhodafac® PE-510, RE-410, RE-610, RE-960, RK-500A, RS-410, RS-610, RS-610A-25, RS-710, y RS-960 de Rhodia Inc.; Dextrol™ OC-110, OC-15, OC-40, OC-60, y OC-70 de Dexter Chemical LLC; Tryfac® 5553 y 5570 de Cogis Corporation; Klearfac® AA 270, Lutensit® de Mapfos® de BASF Corporation; y similares, y sus mezclas. En una realización, se usa Dextrol OC-110™ (éster fosfato de nonil fenol etoxilato) de Dexter Chemical LLC). En otra realización, se usa éster fosfato de tridecil alcohol etoxilato (Dextrol™ OC-40 de Dexter Chemical LLC).

- 15 Los ejemplos no limitantes de otros fosfatos adecuados que tienen al menos un grupo ácido de fósforo y sus sales incluyen ácidos que contienen fósforo (por ejemplo, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, ácido ortofosfórico, ácido pirofosfórico, ácido tripolifosfórico, y ácido metafosfórico), monometil fosfato, monoetil fosfato, mono n-butil fosfato, dimetil fosfato, dietil fosfato, éster etílico del ácido fosforoso, y otros ésteres de ácidos que contienen fósforo; y similares, y sus mezclas. En una realización, se usa Dextrol™ OC-70.

- 20 En la síntesis de los polímeros usados en esta invención se pueden utilizar una amplia variedad de tensioactivos polimerizables. Estos tensioactivos polimerizables normalmente son solubles en agua o dispersables en agua. La patente de Estados Unidos 5.928.783 y la patente de Estados Unidos 6.239.240 describen tensioactivos polimerizables de este tipo que se pueden utilizar en los polímeros de esta invención.

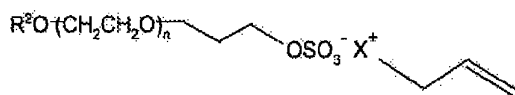
- 25 Los tensioactivos polimerizables usados en esta invención preferentemente contienen una fracción hidrófila seleccionada entre un resto sulfonato alilamina, un resto sulfato alilamina, o un resto fosfato alilamina, y una fracción hidrófoba seleccionada entre -R, o un grupo que tiene la fórmula $RO-(CH_2CH_2O)_n-$; en donde R es un grupo alquilo o un grupo fenilo sustituido con alquilo en donde el grupo alquilo tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 18 átomos de carbono, y n es un número entero de 2 a 100, preferentemente de 2 a 15. La fracción hidrófila y la fracción hidrófoba están conectadas por medio de un enlace covalente. En la preparación de los polímeros de esta invención se pueden usar combinaciones de dichos agentes tensioactivos polimerizables. Los tensioactivos polimerizables solubles en agua o dispersables en agua que tienen restos alilamina terminales que son útiles en la síntesis de los polímeros de esta invención están disponibles en Stepan Company bajo la marca registrada Polystep®. Por ejemplo, el tensioactivo Polystep® NMS-9 es un tensioactivo polimerizable preferido para la utilización en la práctica de esta invención.

- 35 Numerosos tensioactivos polimerizables solubles en agua o dispersables en agua que tienen un resto alilamina terminal son adecuados para el uso en la preparación de los polímeros utilizados en esta invención. Por ejemplo, el tensioactivo polimerizable puede ser una sal de alilamina de un alquil bencenosulfonato que tiene la fórmula 1:



- 40 en donde R^1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 18 átomos de carbono, y X^+ se selecciona entre NH_3^+ , $+NH_2R^4$, o $+NHR^4R^5$, en donde R^4 y R^5 se seleccionan independientemente entre grupos alquilo o hidroxialquilo C_1-C_4 . X^+ es preferentemente NH_3^+ . Un ejemplo de tensioactivos polimerizables de este tipo es una sal de alilamina de dodecibenceno sulfonato.

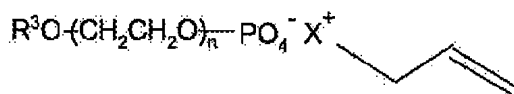
Otro tensioactivo polimerizable preferido es una sal de alilamina de un alquiléter sulfato que tiene la fórmula 2:



- 50 en donde R^2 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 18 átomos de carbono, n es un número entero de 2 a 100, preferentemente de 2 a 15, y X^+ se selecciona entre NH_3^+ , $+NH_2R^4$, o $+NHR^4R^5$, en donde R^4 y R^5 se seleccionan independientemente entre grupos alquilo o hidroxialquilo C_1-C_4 . X^+ es preferentemente NH_3^+ . Un ejemplo de tensioactivos polimerizables de este tipo es una sal de alilamina de laurilsulfato.

55

Otro tensioactivo polimerizable preferido es una sal de alilamina de un éster fosfato que tiene la fórmula 3:

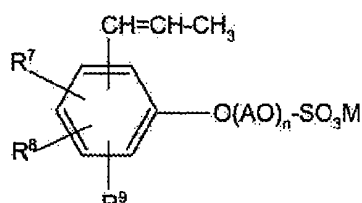


5 en donde R^3 es un grupo alquilo o un grupo fenilo sustituido con alquilo en donde el grupo alquilo tiene de 1 a 20 átomos de carbono, n es un número entero de 2 a 100, preferentemente de 2 a 15, y X^+ se selecciona entre NH_3^+ , $^+\text{NH}_2\text{R}^4$, o $^+\text{NHR}^4\text{R}^5$, en donde R^4 y R^5 se seleccionan independientemente entre grupos alquilo o hidroxialquilo C_1 - C_4 . Se prefiere que X^+ represente NH_3^+ . Un ejemplo de un tensioactivo polimerizable de este tipo es una sal de alilamina de éster fosfato de nonil fenol etoxilato (9 moles de OE).

10 Otro tensioactivo polimerizable preferido adicional es una sal de alilamina de un sulfato que tiene la fórmula $\text{R}^6\text{-SO}_3\text{-X}^+\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$, en donde R^6 es un grupo alquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 18 átomos de carbono, y X^+ se selecciona entre NH_3^+ , $^+\text{NH}_2\text{R}^4$, o $^+\text{NHR}^4\text{R}^5$, en donde R^4 y R^5 se seleccionan independientemente entre grupos alquilo o hidroxialquilo C_1 - C_4 . Se prefiere que X^+ represente $^+\text{NH}_3$.

15 Los compuestos fenilo sustituidos que tienen al menos un sustituyente alquenilo que se pueden emplear como tensioactivos polimerizables solubles en agua o dispersables en agua en la práctica de la presente invención incluyen aquellos divulgados en la patente de Estados Unidos 5.332.854.

20 Los compuestos fenilo sustituidos adecuados que tienen al menos un sustituyente alquenilo incluyen compuestos que tienen la fórmula 4:



25 en donde R^7 es un grupo alquilo, alquenilo o aralquilo que contiene de 6 a 18 átomos de carbono; R^8 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquenilo o aralquilo que contiene de 6 a 18 átomos de carbono; R^9 es un átomo de hidrógeno o un grupo propenilo; A es un grupo alquilenilo sustituido o no sustituido de 2 a 4 átomos de carbono; n es un número entero de 1 a 200, preferentemente de 2 a 100 aproximadamente; y M es un metal alcalino, un ion amonio o un resto alcanolamina.

30 En los compuestos fenilo sustituidos usados en esta invención, los grupos alquilo, alquenilo y aralquilo de R^7 y R^8 se seleccionan independientemente y pueden ser iguales o diferentes. Los grupos alquilo adecuados incluyen, pero no están limitados a, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo y octadecilo. Los grupos alquenilo adecuados incluyen, pero no están limitados a, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, undecenilo, dodecenilo, tridecenilo, tetradecenilo, pentadecenilo, hexadecenilo, heptadecenilo y octadecenilo. Los grupos aralquilo adecuados incluyen, pero no están limitados a, estirilo, bencilo y cumilo.

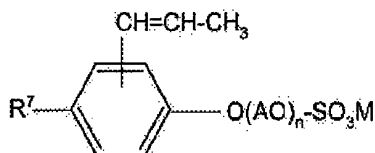
El grupo propenilo puede aparecer como isómero trans y cis. Para los propósitos de la presente invención, estos isómeros se pueden usar de forma independiente o en mezcla.

40 Para A, los grupos alquilenilo sustituidos o no sustituidos adecuados incluyen, por ejemplo, etileno, propileno, butileno, e isobutileno. El grupo polioxialquilenilo $-(\text{AO})_n-$ puede ser un homopolímero, un polímero en bloque o un polímero aleatorio, o una de sus mezclas.

45 Los tensioactivos de fenilo sustituidos que se pueden usar en la práctica de esta invención se pueden producir al añadir un óxido de alquilenilo tal como óxido de etileno (OE) u óxido de propileno (OP) a un propenil fenol alcoxilado de la forma habitual, sulfatando el aducto con un agente de sulfatación tal como ácido sulfúrico, ácido sulfámico, ácido clorosulfónico, o similares, seguido por la neutralización con una sustancia alcalina.

50

Un grupo preferido en la actualidad de compuestos fenilo sustituidos son los compuestos que tienen la fórmula 5:

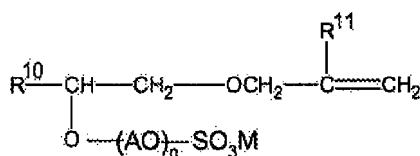


en donde R^7 , A, M y n son como se ha definido anteriormente. Los compuestos más preferidos son aquellos en donde R^7 representa un alquilo, A es etileno ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) y M es un metal alcalino o amonio. Los compuestos más

5

Se pueden emplear sales de polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éter sulfato en la preparación de los polímeros de esta invención. Las sales de polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éter sulfato adecuadas incluyen compuestos que tienen la fórmula 6:

10



en donde R^{10} es un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 8 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 8 a 14 átomos de carbono, y más preferentemente de 10 a 12 átomos de carbono; R^{11} es hidrógeno o un grupo metilo, y es preferentemente hidrógeno; A es un grupo alquilenlo sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, n es 0 o un número entero de 1 a 200, preferentemente de 2 a 100, más preferentemente de 2 a 30, y M es un metal alcalino, un ion amonio, o un resto alcanolamina. Los ejemplos de restos alcanolamina incluyen monoetanolamina, trietanolamina, y similares.

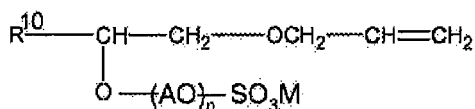
15

Para A, los grupos alquilenlo sustituidos o no sustituidos adecuados incluyen, por ejemplo, metileno, propileno, butileno, e isobutileno. El grupo polioxialquilenlo $-(\text{AO})_n-$ puede ser un homopolímero, un polímero en bloque o un polímero aleatorio, o una de sus mezclas.

20

Las sales de polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éter sulfato preferidas que se pueden usar como tensioactivo polimerizable en la preparación de los polímeros utilizados en esta invención tienen la fórmula estructural 7:

25



en donde R^{10} es un grupo alquilo que contiene de 8 a 14 átomos de carbono, y preferentemente de 10 a 12 átomos de carbono; n es un número entero de 1 a 200, preferentemente de 2 a 100, más preferentemente de 2 a 30; y M es un metal alcalino, un ion amonio, o un resto alcanolamina. Los compuestos más preferidos son aquellos en donde R^{10} es un grupo decilo o dodecilo, n es de 5 a 10, y M es NH_4 , tal como los compuestos disponibles en Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. (Tokio, Japón) bajo el marca Hitenol® KH.

30

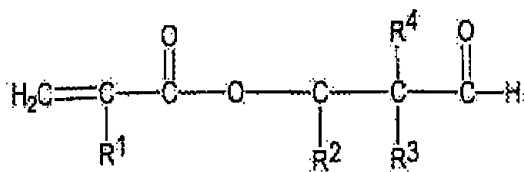
En la preparación de los polímeros usados en esta invención se pueden utilizar una amplia variedad de monómeros que tienen una función carbonilo. Estos monómeros que tienen una función carbonilo poseen al menos un grupo aldo o un grupo ceto y al menos un doble enlace polimerizable. En otras palabras, estos monómeros son compuestos etilénicamente insaturados que tienen una función cetona o una función aldehído. El monómero con una función carbonilo normalmente contendrá únicamente un doble enlace carbono carbono debido a que múltiples dobles enlaces carbono carbono pueden dar lugar a niveles de reticulación en el polímero indeseablemente altos.

35

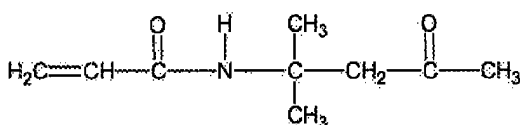
40

Algunos ejemplos representativos de monómeros que tienen una función carbonilo que se pueden usar en la práctica de esta invención incluyen acroleína, diacetona acrilamida, (met)acriloxialquil benzofenona, (met)acroleína, crotonaldehído, 2-butanona-(met)acrilato, formilestírol, vinil alquilcetonas que contienen entre 4 y 7 átomos de carbono (por ejemplo, vinil metilcetona, vinil etilcetona, vinil propilcetona, y vinil butilcetona), diacetona acrilato, acetoniil acrilato, diacetona metacrilato, acetilacetato de 2-hidroxipropil acrilato, acetilacetato de 1,4-butanodiol acrilato, y (met)acriloxialquil-propanales de la fórmula 8:

45



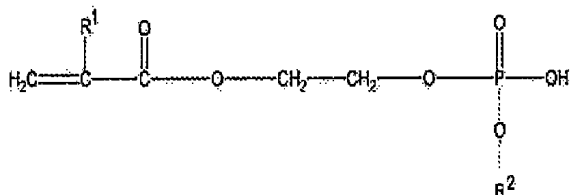
5 en donde R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono; R³ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono; y R⁴ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Estos monómeros se pueden usar individualmente o en combinación con uno o más monómeros adicionales con funciones carbonilo. Los monómeros con funciones carbonilo preferidos son diacetona acrilamida, acroleína, y vinil metilcetona. La diacetona acrilamida tiene la fórmula estructural 9:



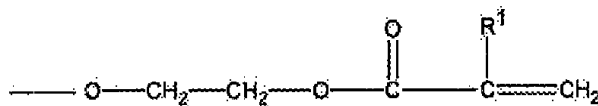
10 y está disponible en diversas fuentes comerciales y es muy preferida para la utilización como monómero en la preparación de polímeros de esta invención.

15 Los monómeros que contienen fósforo usados en la preparación de los polímeros utilizados en esta invención contienen un doble enlace polimerizable y al menos un átomo de fósforo. El monómero que contiene fósforo preferentemente será un éster fosfato.

20 Los éster fosfatos adecuados para su uso en la práctica de la presente invención incluyen los representados mediante la fórmula 10:



25 en donde R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y en donde R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo con la fórmula estructural 11:



30 en donde R¹ de nuevo representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. Un éster fosfato particularmente útil para su uso en la presente invención es el éster fosfato hidroxietil metacrilato que se vende bajo la marca comercial T-MULZ® 1228 y SIPOMER PAM® 4000. El monómero que contiene fósforo es diferente del tensioactivo de fosfato en cuanto a que el monómero que contiene fósforo tiene un grupo hidrófilo mucho más pequeño y así normalmente no es soluble en agua ni como monómero ni como parte de un polímero. El monómero que contiene fósforo normalmente no tiene los grandes segmentos de poli(óxido de alquilenos) y/o los grupos sulfonados (grupos muy hidrófilos) del tensioactivo que contiene fósforo o del tensioactivo polimerizable. Así, el monómero que contiene fósforo tiene una función diferente del tensioactivo de fosfato y/o tensioactivo polimerizable.

40 El monómero o monómeros etilénicamente insaturados usados en la síntesis del polímero de esta invención son copolimerizables con el tensioactivo polimerizable, el monómero con una función carbonilo y el monómero que contiene fósforo utilizados en la preparación del polímero de esta invención. El monómero o monómeros etilénicamente insaturados naturalmente también serán copolimerizables en las condiciones de polimerización en emulsión con radicales libres utilizadas en la síntesis del polímero de esta invención.

Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados que se pueden usar en el proceso de la invención incluyen monómeros monovinil aromáticos, monómeros de ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente alfa-beta insaturados, monómeros insaturados con grupos ácido carboxílico, monómeros de vinil éster, y diversas combinaciones de los mismos. Preferentemente se seleccionan del grupo que consiste en ésteres del ácido acrílico y metacrílico (por ejemplo, aquellos con 4 a 30 átomos de carbono) tales como n-butil (met)acrilato, metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, 2-etilhexil (met)acrilato, cicloalquil (met)acrilatos, tales como isobornil (met)acrilato y ciclohexil (met)acrilato, estireno, es decir estireno o estirenos sustituidos, por ejemplo, alfa-metil estireno o terc-butil estireno; viniltolueno; dienos tales como 1,3-butadieno o isopreno, y sus mezclas. También, en la composición monomérica se pueden usar vinil ésteres con 4 a 25 átomos de carbono tales como vinilacetato, vinilalcanoato o sus derivados o sus mezclas. También se pueden usar nitrilos, tales como (met)acrilonitrilo, o haluros olefínicamente insaturados, tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, y fluoruro de vinilo. Los monómeros de vinil éster preferidos incluyen vinil ésteres del ácido versático tales como los monómeros comercializados por Hexion Specialty Chemicals con los nombres comerciales VEOVA® 9, 10 y 11.

Los monómeros insaturados con función ácido (por ejemplo, ácido carboxílico), que incluyen monómeros en donde los grupos ácido están latentes como por ejemplo en el anhídrido maleico, se seleccionan de forma conveniente entre, pero no limitado a: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácidos acrílicos oligomerizados tales como beta-carboxietil acrilato o sus análogos superiores (disponibles en el mercado en Rhodia como SIPOMER™ B-CEA), ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido citracónico, o sus anhídridos, ácido estireno p-sulfónico, ácido etil metacrilato-2-sulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico. Un monómero que porta un ácido se podría polimerizar como ácido libre o como sal, por ejemplo, las sales de NH₄ o sales de metales alcalinos. Los comonomeros con una función amida incluyen, pero no están limitados a, acrilamida y metacrilamida. Otro de los componentes presentes opcionalmente son unidades de repetición de grupos ácidos mono o policarboxílicos (distintos de los ésteres de dichos ácidos carboxílicos). Estos monómeros insaturados con una función ácido están presentes en cantidades inferiores al 5 % en peso de media en base al peso y en otra realización inferior al 3 % en peso, y en otra realización más inferior al 1 % en peso (por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido fumárico o maleico, etc.).

Otro grupo de monómeros que son útiles en la preparación de los copolímeros usados en esta invención son monómeros polares no iónicos tales como hidroxialquil (met)acrilatos, (met)acrilamidas y (met)acrilamidas sustituidas, N-vinil-2-pirrolidona, N-vinil caprolactama, 2-hidroxietil (met)acrilato, 2-hidroxipropil (met)acrilato, 4-hidroxibutil (met)acrilato, (4-hidroximetilciclohexil)-metil (met)acrilato, 1-(2-((2-hidroxi-3-(2-propenilo)propil)amino)etil)-2-imidazolidinona, N-metilol (met)acrilamida, Sipomer® WAM, WAM II (de Rhodia) y otros monómeros que contienen urido, dimetilaminoetil (met)acrilato, y dimetilaminopropil (met)acrilamida. También se pueden usar mezclas de monómeros polares. Estos monómeros hidrófilos se deben utilizar en los niveles adecuados, que no perjudiquen la resistencia temprana al agua.

Como monómero copolimerizable también se pueden emplear monómeros vinil aromáticos. No obstante, la cantidad de monómeros vinil aromáticos utilizada en la preparación del polímero de esta invención normalmente no superará el 25 % del peso total de los monómeros empleados en la preparación del polímero en el caso de polímeros que se emplean en recubrimientos exteriores. Esto es debido a que los polímeros que contienen más del 25 % en peso de monómeros vinil aromáticos son propensos a amarillear y a formar cal tras la exposición a luz ultravioleta. Por lo general se prefiere que los polímeros que se emplean en aplicaciones de recubrimiento exteriores contengan menos del 10 o del 20 % en peso de monómero vinil aromático.

El tensioactivo polimerizable se incorporará a los polímeros usados en esta invención a un nivel que está dentro del intervalo del 0,05 % en peso al 5 u 8 % en peso, en base al peso total del polímero. El tensioactivo polimerizable normalmente se incorporará a los polímeros de esta invención a un nivel que está dentro del intervalo del 0,1 % en peso al 5 % en peso y preferentemente se incorporará a los polímeros de esta invención a un nivel que está dentro del intervalo del 0,2, 0,3 o 0,5 % en peso al 2 % en peso.

El monómero con una función carbonilo se incorporará a los polímeros usados en esta invención a un nivel que está dentro del intervalo del 0,5 % en peso al 15 o 20 % en peso, en base al peso total del polímero. El monómero con una función carbonilo más habitualmente se incorporará a los polímeros de esta invención a un nivel que está dentro del intervalo del 2 % en peso al 12 % en peso y preferentemente se incorporará a los polímeros de esta invención a un nivel que está dentro del intervalo del 2 % en peso al 8 % en peso.

El monómero que contiene fósforo se incorporará a los polímeros usados en esta invención a un nivel que está dentro del intervalo del 0,1 % en peso al 10 % en peso, en base al peso total del polímero. El monómero que contiene fósforo más habitualmente se incorporará a los polímeros de esta invención a un nivel que está dentro del intervalo del 0,2 o 0,3 % en peso al 5 % en peso y preferentemente se incorporará a los polímeros usados en esta invención a un nivel que está dentro del intervalo del 0,2 o 0,5 % en peso al 2,5 % en peso.

Además del tensioactivo polimerizable, el monómero con una función carbonilo, y el monómero que contiene fósforo, el resto de los polímeros usados en esta invención estarán comprendidos de los monómeros polimerizables etilénicamente insaturados. Así, en una realización, el polímero(s) en emulsión usado en esta invención contendrá al

menos el 38 % en peso de los monómeros etilénicamente insaturados adicionales. Más específicamente, el polímero en emulsión estará comprendido del 0,05 al 5 u 8 % en peso del tensioactivo polimerizable, del 0,5 % en peso al 15 o 20 % en peso del monómero con una función carbonilo, del 0,1, 0,5, o 2 al 8, 10, 12 o 15 % en peso del monómero que contiene fósforo, y aproximadamente del 30, 38 o 70 al 98,8, 98,9 o 99,35 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado.

En muchos casos, en la preparación de los polímeros usados en esta invención es ventajoso utilizar tanto un monómero de alquil acrilato como un monómero de alquil metacrilato. Por ejemplo, en una realización, el polímero puede estar comprendido de forma ventajosa del 20, 30, 40 al 80 % en peso de un monómero de alquil metacrilato, del 15 al 30, 40 o 50 % en peso de un monómero de alquil acrilato, del 4 % en peso al 8 % en peso de un monómero con una función carbonilo, y del 1 % en peso al 3 % en peso de un monómero que contiene fósforo, y del 0,2 % en peso al 1 % en peso de un tensioactivo polimerizable. En una realización, el monómero de alquil acrilato puede ser metil metacrilato, el monómero de alquil acrilato puede ser 2-etilhexil acrilato, el monómero con una función carbonilo puede ser diacetona acrilamida, y el monómero que contiene fósforo puede ser éster fosfato de hidroxietil metacrilato. Se pueden usar intervalos y monómeros alternativos en realizaciones alternativas. Con frecuencia es deseable incluir una pequeña cantidad de ácido metacrílico en polímeros de este tipo. Por ejemplo, en polímeros de este tipo puede ser deseable incluir del 0,1 % en peso al 5 % en peso de ácido metacrílico u otro ácido carboxílico que contenga monómeros etilénicamente insaturados. Normalmente en polímeros de este tipo es más deseable incluir del 0,2 % en peso al 1 % en peso de monómeros etilénicamente insaturados que contienen ácido carboxílico.

Aparte de los tensioactivos descritos anteriormente, en la polimerización en emulsión también se pueden usar otros tensioactivos como co-tensioactivos. Estos co-tensioactivos incluyen emulsionantes aniónicos o no iónicos y sus mezclas. Los emulsionantes aniónicos típicos incluyen alquil sulfatos, alquil sulfonatos, sales de ácidos grasos, ésteres de sales del ácido sulfosuccínico, y alquil difeniléter disulfonatos de metales alcalinos o de amonio, y similares, y sus mezclas. Los emulsionantes no iónicos típicos incluyen poliéteres, por ejemplo, condensados de óxido de etileno y óxido de propileno, incluyendo éteres y tioéteres de polietilenglicol y polipropilenglicol de alquilo y alquilarilo de cadena lineal y ramificada, alquil fenoxipoli(etilenoxi) etanoles que tienen grupos alquilo que contienen de 7 a 18 átomos de carbono y que tienen de 4 a 100 unidades etilenoxi, y derivados de polioxialquilenos de hexitol, incluyendo sorbitanos, sorbidas, manitanos, y manidas, y similares, y sus mezclas. Los co-tensioactivos normalmente se emplean en las composiciones de la presente invención a niveles del 0 % en peso al 3 % en peso. Una alta concentración de co-tensioactivo puede afectar negativamente a la resistencia temprana a la decoloración o blanqueamiento por agua.

La polimerización en emulsión empleada en la síntesis del polímero usado en esta invención se lleva a cabo de manera convencional utilizando aditivos y principios muy conocidos, tales como emulsionantes, iniciadores de la polimerización de radicales libres, y similares, y sus mezclas. Se pueden usar indistintamente procesos con iniciación térmica o redox. La temperatura de reacción normalmente se mantiene a una temperatura inferior a 100 °C aproximadamente a lo largo del transcurso de la reacción. En una realización, se usa una temperatura de reacción entre 50 °C y 95 °C.

Con el fin de ajustar el pH al comienzo de la polimerización normalmente se usan agentes y tamponantes para controlar el pH. El pH inicial del reactor normalmente estará dentro del intervalo de 3 a 10. No obstante, en aplicaciones particulares se pueden obtener otros valores de pH usando agentes y tamponantes para controlar el pH muy conocidos por los expertos en la materia. Los ejemplos no limitantes de agentes adecuados para controlar el pH incluyen pero no están limitados a hidróxidos de amonio y de metales alcalinos (tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio), y sus mezclas, y similares. Los ejemplos no limitantes de tamponantes adecuados incluyen carbonato de amonio, carbonato sódico, bicarbonato sódico, y sus mezclas, y similares. El pH se puede ajustar, si se desea, al final del proceso de polimerización según la aplicación deseada.

En la preparación del componente copolimérico, para controlar el peso molecular se puede usar cualquier agente de transferencia de la cadena, o sus mezclas. Los agentes de transferencia de la cadena adecuados incluyen, por ejemplo, alquil C₁ a C₁₂ mercaptanos o alquilmercaptanos funcionalizados, alquil mercaptoalcanoatos o alquilmercaptoalcanoatos funcionalizados, o hidrocarburos halogenados, y similares, y sus mezclas. Los agentes de transferencia de la cadena normalmente se emplean a niveles del 0,1 % en peso al 10 % en peso, en base al peso total del monómero.

Los copolímeros normalmente se preparan en presencia de iniciadores solubles en agua o solubles en aceite (tales como persulfatos, peróxidos, hidroperóxidos, percarbonatos, peracetatos, perbenzoatos, compuestos azofuncionales, y otras especies que generan radicales libres, y similares, y sus mezclas), como es bien sabido por los expertos en la materia.

Como agente de reticulación en la práctica de la presente invención se puede emplear cualquier compuesto que contenga nitrógeno que tenga al menos dos nitrógenos amina reactivos con los grupos carbonilo. El agente de reticulación se puede añadir durante el proceso de polimerización o se puede añadir posteriormente durante la formulación de las composiciones de recubrimiento. Dichos agentes de reticulación pueden ser alifáticos o aromáticos, poliméricos o no poliméricos, y se pueden usar solos o en combinación. Los ejemplos no limitantes de

compuestos adecuados incluyen: hidrazina, dihidrazinas alifáticas que tienen de 2 a 4 átomos de carbono tales como, pero no limitado a, etileno-1,2-dihidrazina, propileno-1,3-dihidrazina, y butileno-1,4-dihidrazina, éteres de alquilendioxima, y dihidrazidas de ácidos dicarboxílicos solubles en agua (por ejemplo, dihidrazidas de los ácidos malónico, succínico, y adípico). En una realización se usa la dihidrazida del ácido adípico (ácido adípico dihidrazida).

En una realización, el agente de reticulación se usa en una cantidad suficiente para reaccionar con 0,25 a 1 equivalentes molares de carbonilo presentes en el copolímero. En otra realización, el agente de reticulación se usa en una cantidad suficiente para reaccionar con al menos 0,5 a 1 equivalentes molares de carbonilo (derivados del monómero con una función carbonilo) presentes en el copolímero.

En esta invención, la temperatura de transición vítrea ("Tg") del copolímero en emulsión se debe mantener por debajo de 90 °C. Las Tg que se usan en esta invención son aquellas calculadas mediante el uso de la ecuación de Fox; véase T. G. Fox, Bull. Am. Physics Soc.). En otras palabras, para calcular la Tg de un copolímero de los monómeros M1 y M2, $1/Tg(\text{calc.})=w(M1)/Tg(M1)+w(M2)/Tg(M2)$, en donde Tg(calc.) Es la temperatura de transición vítrea calculada para el copolímero, w(M1) es la fracción ponderal del monómero M1 en el copolímero, w(M2) es la fracción ponderal del monómero M2 en el copolímero, Tg(M1) es la temperatura de transición vítrea del homopolímero de M1, y Tg(M2) es la temperatura de transición vítrea del homopolímero de M2, con todas las temperaturas que están en °K. Las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros se pueden encontrar, por ejemplo, en J. Brandrup y E. H. Immergut, ed., Polymer Handbook, Interscience Publishers.

Cuando los polímeros en emulsión se preparan mediante diversos procesos para crear una distribución de monómeros nuclear o no uniforme en las partículas o una distribución de partículas multimodal u otra morfología, el cálculo de la Tg se basa en los monómeros totales usados en la polimerización, independientemente de la secuencia de adición de los monómeros.

El látex formado mediante la polimerización en emulsión por radicales libres se puede diluir opcionalmente con agua adicional a cualquier concentración (contenido de sólidos) que se desee. A continuación este látex se puede usar en la preparación de recubrimientos a base de agua empleando técnicas que son muy conocidas por los expertos en la materia.

En el látex se pueden directamente mezclar pigmentos, plastificantes, disolventes de coalescencia, agentes de relleno, agentes humectantes, estabilizantes, desespumantes, desecantes, agentes antibacterianos, fungicidas, insecticidas, agentes antiincrustantes, y agentes anticorrosivos deseados.

Los pigmentos normalmente se añaden a formulaciones de pintura para conferir color y protección al recubrimiento. El dióxido de titanio es un ejemplo de un pigmento usado de forma generalizada que confiere protección y un color blanco. Los pigmentos minerales (tales como los óxidos de hierro y de cromo), pigmentos orgánicos (tales como ftalocianina) y pigmentos anticorrosivos activos (tales como fosfato de cinc) son ejemplos representativos de otros pigmentos usados de forma generalizada.

Los agentes de relleno empleados en la preparación de formulaciones de recubrimiento a base de agua normalmente son materiales baratos que se añaden para conseguir características de consistencia y de falta de fraguado deseadas. Los agentes de relleno también pueden mejorar las propiedades físicas de un recubrimiento, tal como la resistencia al agrietamiento y a la abrasión. Algunos ejemplos representativos de agentes de relleno utilizados de forma generalizada incluyen tizas, arcillas, micas, baritas, talcos, y sílice.

Habitualmente se añaden fungicidas y algicidas a las pinturas interiores y exteriores de una casa y son de un valor particular en formulaciones de recubrimiento que se utilizarán en climas cálidos. Habitualmente se añaden agentes antiincrustantes a las pinturas marinas para inhibir el crecimiento de organismos marinos.

Se puede preparar una composición para la formación de una película a base de agua que utiliza una mezcla del polímero con un disolvente de coalescencia y un plastificante adecuados. Se prefiere que el disolvente de coalescencia sea al menos inmiscible con el agua e incluso más preferentemente que sea insoluble en agua. De los diversos disolventes que se pueden usar, en general se prefieren el monobutil éter de etilenglicol, monoetil éter de etilenglicol, monometil éter de dietilenglicol, monoetil éter de dietilenglicol, monobutil éter de dietilenglicol, monobutil éter de propilenglicol, monoetil éter de propilenglicol, monometil éter de dipropilenglicol, monoetil éter de dipropilenglicol, y monobutil éter de dipropilenglicol. Cabe señalar que el disolvente y el plastificante se pueden mezclar directamente con el polímero en su emulsión en agua. En una realización, el disolvente de coalescencia (agente auxiliar) está presente en una cantidad entre el 2 y el 20 % en peso en base al peso total del polímero. En otra realización, está presente entre el 3 y el 15 % en peso.

En la práctica de esta invención se pueden utilizar una amplia variedad de plastificantes. Por ejemplo, pueden ser del tipo enumerado en Federation Series on Coatings Technology, Unidad 22, titulada "Plasticizers" publicada en abril de 1974, siempre que cumplan con los requerimientos del punto de fusión, punto de ebullición y compatibilidad. Algunos ejemplos representativos de plastificantes que se pueden usar incluyen metil éter de propilenglicol, metil éter de dipropilenglicol, metil éter de tripropilenglicol, metil éter acetato de propilenglicol, metil éter acetato de

dipropilenglicol, n-propil éter de propilenglicol, n-propil éter de dipropilenglicol, n-butil éter de propilenglicol, n-butil éter de dipropilenglicol, n-butil éter de tripropilenglicol, fenil éter de propilenglicol, diacetato de propilenglicol, dimetil éter de dipropilenglicol, etil éter de dietilenglicol, metil éter de dietilenglicol, n-butil éter de dietilenglicol, hexil éter de dietilenglicol, n-butil éter acetato de dietilenglicol, propil éter de etilenglicol, n-butil éter de etilenglicol, hexil éter de etilenglicol, n-butil éter acetato de etilenglicol, metil éter de trietilenglicol, etil éter de trietilenglicol, n-butil éter de trietilenglicol, fenil éter de etilenglicol, mezcla de n-butil éter de etilenglicol, dibenzoato de polietilenglicol, o-p-toluensulfonamida, dibenzoato de trimetilpentanodiol y monoisobutirato monobenzoato de trimetilpentanodiol.

En la preparación de las composiciones de recubrimiento de base acuosa usadas en esta invención, normalmente se incorporan de 25 partes en peso a 100 partes en peso del polímero en 100 partes en peso de agua. No obstante, normalmente se puede emplear más o menos agua. El nivel de polímero utilizado también dependerá del tipo y cantidad de disolvente de coalescencia y plastificante usados. La composición de recubrimiento de base acuosa, en forma de disolución o dispersión acuosa, a continuación se puede aplicar como recubrimiento sobre un sustrato adecuado tal como madera, mampostería, plástico o metales. Como ya se ha explicado, las composiciones de recubrimiento de base acuosa usadas de acuerdo con esta invención son de un valor particular para su aplicación a superficies de mampostería, tales como suelos de garajes y entradas de coche de hormigón.

Esta invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos. A menos que se indique específicamente lo contrario, las partes y porcentajes se proporcionan en peso.

Ejemplo 1

Se preparó un polímero en emulsión de ácido metacrílico, metil metacrilato, 2-etilhexil acrilato, diacetona acrilamida y monómero de fosfato T-mulz1228 mediante el uso de Polystep® NMS-9 (un tensioactivo de fosfato polimerizable). Se preparó una premezcla de monómeros mezclando 216 gramos de agua, 45,6 gramos de diacetona acrilamida, 0,8 gramos de carbonato de amonio, 19,2 gramos de Polystep® NMS-9, 4,57 gramos de hidróxido de amonio, 13,6 gramos de T-Mulz 1228 con 16 gramos de lavado con agua, 4 gramos de ácido metacrílico, 280 gramos de metil metacrilato, 280 gramos de 2-etilhexil acrilato. Se preparó el iniciador A disolviendo 0,8 gramos de persulfato de amonio en 13,3 gramos de agua. Se preparó el iniciador B disolviendo 1,2 gramos de persulfato de amonio en 80 gramos de agua. Se cargó un recipiente de reacción de 3 litros de la siguiente manera: 568 gramos de agua, 0,72 gramos de carbonato de amonio, y 6,86 gramos de Calfax® 16-L35, y a continuación se calentó a 88 °C en atmósfera de nitrógeno. A continuación se añadió el iniciador A al recipiente de reacción, seguido de la adición de la premezcla de monómeros en el recipiente de reacción durante un período de 3 horas aproximadamente. A los 45 minutos de iniciada la adición de la premezcla, se añadió el iniciador B al recipiente de reacción durante un período de 3 horas y 30 minutos aproximadamente. A los 75 minutos de iniciada la adición de la premezcla, se detuvo la adición de la premezcla durante 15 minutos. Se añadieron 176 gramos de metil metacrilato a la premezcla de monómeros restante y se añadieron 6,86 gramos de Calfax® 16 L-3S en el reactor. Después de completar la alimentación del iniciador B, la temperatura del recipiente de reacción se mantuvo a 88 °C durante 30 minutos. A continuación el recipiente de reacción se enfrió a 57 °C. Se añadió una mezcla de 10,64 gramos de agua, 0,91 gramos de hidroperóxido de t-butilo, y 0,27 gramos de lauril amonio al 30 % al recipiente de reacción. Después de unos 5 minutos, se añadieron 23,2 gramos de ácido eritórico al 2,4 % al recipiente de reacción. Después de 30 minutos, el recipiente de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través de un fieltro de 100 µm. A continuación, se añadieron 128 gramos de dihidrazida de ácido adípico al 12,8 %, hidróxido de amonio, y biocida. El producto tenía un pH de 8,5 aproximadamente.

Ejemplo 2

El polímero en emulsión se obtuvo exactamente del mismo modo que en el Ejemplo 1 excepto por que se usaron 240,8 gramos de metil metacrilato y 256 gramos de 2-etilhexil acrilato en la premezcla de monómeros, se añadieron 240 gramos de metil metacrilato en la premezcla de monómeros restante, y se añadieron 6,86 gramos de Calfax® 16 L-3S en el reactor en la parada a los 75 minutos. Todos los demás monómeros eran idénticos.

Ejemplo 3

El polímero en emulsión se obtuvo exactamente del mismo modo que en el Ejemplo 2, excepto por que se usaron 4,8 gramos del éster fosfato de tridecil alcohol etoxilato Dextrol™ OC-70 en lugar de Polystep® NMS-9.

Ejemplo 4

El polímero en emulsión se obtuvo exactamente del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto por que se usaron 13,6 gramos de monómero de fosfato SIPOMER™ PAM-4000 (en lugar de monómero T-mulz 1228), 224,8 gramos de metil metacrilato y 272 gramos de 2-etilhexil acrilato en la premezcla de monómeros. Todos los demás monómeros eran idénticos.

65

Ejemplo 5

Se preparó un polímero en emulsión de ácido metacrílico, metil metacrilato, 2-etilhexil acrilato, diacetona acrilamida y monómero de fosfato SIPOMER™ PAM-4000 mediante el uso del tensioactivo de fosfato polimerizable Polystep® NMS-9. Se preparó una premezcla de monómeros mezclando 432 gramos de agua, 91,2 gramos de diacetona acrilamida, 2,4 gramos de carbonato de amonio, 38,4 gramos de Polystep® NMS-9, 27,2 gramos de SIPOMER™ PAM-4000 con 32 gramos de lavado con agua, 9,14 gramos de hidróxido de amonio, 8 gramos de ácido metacrílico, 81,6 gramos de metil metacrilato, 400 gramos de estireno, y 512 gramos de 2-etilhexil acrilato. Se preparó el iniciador A disolviendo 2,24 gramos de persulfato de amonio en 26,6 gramos de agua. Se preparó el iniciador B disolviendo 2,4 gramos de persulfato de amonio en 160 gramos de agua. Se cargó un recipiente de reacción de 5 litros de la siguiente manera: 1136 gramos de agua, 1,44 gramos de carbonato de amonio, y 9,14 gramos de Calfax® 16-L35, y a continuación se calentó a 84 °C en atmósfera de nitrógeno. A continuación se añadió el iniciador A al recipiente de reacción, seguido de la adición de la premezcla de monómeros en el recipiente de reacción durante un período de 3 horas aproximadamente. La reacción se mantuvo a 88 °C. A los 45 minutos de iniciada la adición de la premezcla, se añadió el iniciador B al recipiente de reacción durante un período de 3 horas y 30 minutos aproximadamente. A los 70 minutos de iniciada la adición de la premezcla, se detuvo la adición de la premezcla durante 15 minutos. Se añadieron 480 gramos de metil metacrilato a la premezcla de monómeros remanente y se añadieron 13,71 gramos de Calfax® 16 L-35 en el reactor. Después de completar la alimentación del iniciador B, la temperatura del recipiente de reacción se mantuvo a 88 °C durante 30 minutos. A continuación el recipiente de reacción se enfrió a 57 °C. Se añadió una mezcla de 21,28 gramos de agua, 1,83 gramos de hidroperóxido de t-butilo, y 0,53 gramos de lauril amonio al 30 % al recipiente de reacción. Después de unos 5 minutos, se añadieron 46,4 gramos de ácido eritórbito al 2,4 % al recipiente de reacción. Después de 30 minutos, el recipiente de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través de un fieltro de 100 µm. A continuación, se añadieron 256 gramos de dihidrazida de ácido adípico al 12,8 %, hidróxido de amonio, y biocida. El producto tenía un pH de 8,5 aproximadamente.

Ejemplo 6

En este experimento, el polímero en emulsión se obtuvo utilizando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2, excepto por que el Polystep® NMS-9 fue sustituido por 4,8 gramos de tensioactivo polimerizable Adeka™ SR-10.

Ejemplo 7

En este experimento, el polímero en emulsión se obtuvo usando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2, excepto por que el Polystep® NMS-9 fue sustituido por 4,8 gramos de tensioactivo polimerizable Hetenol™ KH-10.

Ejemplo Comparativo 1

En este experimento, el polímero en emulsión se obtuvo usando exactamente el mismo procedimiento que se empleó en el Ejemplo 2, excepto por que el T-multz fue sustituido por ácido metacrílico.

Ejemplo Comparativo 2

En este experimento, el polímero en emulsión se obtuvo utilizando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2, excepto por que el T-multz fue sustituido por el monómero AMPS™ 2405 a la misma base de sólidos.

Ejemplo Comparativo 3

En este experimento comparativo, se sintetizó un polímero en emulsión usando el mismo procedimiento que se empleó en el Ejemplo 2, excepto por que el Polystep® NMS-9 fue sustituido por nonil fenol sulfato etoxilado Disponil™ AES-25 a la misma base de sólidos.

Ejemplo Comparativo 4

En este experimento, se obtuvo un polímero en emulsión mediante la misma técnica que se utilizó en el Ejemplo 2, excepto por que el Polystep® NMS-9 fue sustituido por 6,86 gramos de Calfax® 16L-35 y 8 gramos de lauril éter sulfato de sodio.

Ejemplo comparativo 5

En este experimento, se obtuvo un polímero en emulsión usando el mismo procedimiento que se empleó en el Ejemplo 2, excepto por que el Polystep® NMS-9 fue sustituido por 6,86 gramos de Calfax® 16L-35 y 3,43 gramos de Aerosol™ TR-70.

65

Ejemplo Comparativo 6

En este experimento, un polímero en emulsión se sintetizó mediante la misma técnica que se empleó en el Ejemplo 2, excepto por que el Polystep® NMS-9 fue sustituido por 8 gramos de tridecil éter sulfato de sodio Rhoplex™ ES-30.

Los datos de los Ejemplos 1-7 y Ejemplos Comparativos 1-6 se resumen a continuación en la Tabla 1. En los Ejemplos Comparativos 1 y 2, no se incorporó monómero de fosfato al polímero. En los Ejemplos Comparativos 3-6, no se incorporó monómero polimerizable o tensioactivo de fosfato al polímero.

Tabla 1

Polímeros experimentales formulados en el estudio comparativo de recubrimientos transparentes					
Ejemplo #	Aditivo 1	Aditivo 2	Resistencia temprana a la decoloración	Resistencia al líquido de frenos	% del Total
Ejemplo 1	NMS-9	T-mulz 1228	10	8	90
Ejemplo 2	NMS-9	T-mulz 1228	10	8	90
Ejemplo 3	OC-70	T-mulz 1228	10	8	90
Ejemplo 4	NMS-9	PAM-4000	10	8	90
Ejemplo 5	NMS-9	PAM-4000	10	9	95
Ejemplo 6	Adeka™ SR-10	T-mulz 1228	6	8	70
Ejemplo 7	Hetenol™ KH-10	T-mulz 1228	10	8	90
Comparativo					
Ejemplo #1	NMS-9	MAA	0	0	0
Ejemplo #2	NMS-9	AMPS-2405	6	0	30
Ejemplo #3	Disponil™ AES-25	T-mulz 1228	10	0	50
Ejemplo #4	Calfax™ & ALS	T-mulz 1228	0	6	30
Ejemplo #5	Calfax™ & TR-70	T-mulz 1228	6	6	60

Nota: la resistencia temprana a la decoloración se presenta en una escala de 0-10 en donde 10 es excelente y 0 es indicativo de un fracaso total. La resistencia a los líquidos de freno también se presenta en una escala de 0-10 en donde 10 es excelente y 0 es indicativo de un fracaso total.

Como se puede observar al revisar los datos de la Tabla 1, los polímeros experimentales preparados de acuerdo con esta invención ofrecen en general una resistencia temprana a la decoloración y una resistencia al líquido de frenos mejores que los polímeros preparados en los Ejemplos comparativos usando la tecnología convencional.

Ejemplos de pintura

En esta serie de experimentos, el látex del polímero sintetizado en el Ejemplo 2 y una serie de látex disponibles en el mercado se formularon en composiciones de recubrimiento hidrosolubles transparentes para su aplicación a sustratos de mampostería horizontales. Los recubrimientos preparados con estas formulaciones se evaluaron para su resistencia temprana al agua, decoloración sobre hormigón, adhesión, y resistencia química. Estas características se evaluaron utilizando los siguientes procedimientos de ensayo:

1) Resistencia temprana al agua

- Aplicar 1 capa sobre una tabla de friegas Leneta negra; secar a temperatura ambiente durante 2 horas.
- Sumergir la mitad de la tabla en un baño de agua durante 24 horas.
- Retirar la tabla del lote de agua y valorar el grado de decoloración, formación de ampollas y otras deformaciones de la película después de extraerla inmediatamente del agua y después de 24 horas de recuperación a temperatura ambiente.
- La escala de valoración es de 1 a 10 (10 es el mejor).

2) Decoloración sobre hormigón

- Aplicar 2 capas hormigón liso de Tipo 1; secar la película durante 24 horas a temperatura ambiente.
- Aplicar un algodón (absorbente) a la superficie del hormigón revestido.
- Empapar el algodón con agua. Dejar un algodón mojado sobre el hormigón recubierto durante 24 horas.

ES 2 456 270 T3

- Retirar el algodón, valorar el grado de decoloración y recuperación inmediatamente después de retirar algodón y después de la recuperación durante 24 horas.
- La escala de valoración es de 1 a 10 (10 es el mejor).

5 3) Adhesión

- Aplicar 1 o 2 capas de hormigón liso de tipo 1, secar a temperatura ambiente durante 24 horas.
- Usar una plantilla de trama cruzada y un cuchillo muy afilado, cortar la película en un patrón en rejilla de 10 x 10,
- 10 • Aplicar firmemente cinta Permacel™ en la zona de la rejilla; a continuación, retirar la cinta con un movimiento rápido a 90° con respecto a la superficie.
- A una segunda rejilla de 10 x 10, aplicar un algodón y saturarlo completamente con agua.
- Retirar el algodón después de 30 minutos.
- 15 • Tratar suavemente la zona mojada para secarla; después de 5 minutos, aplicar la cinta y repetir el movimiento de retirada de la cinta como se ha indicado anteriormente.
- La valoración con la siguiente escala de calificación es de 0 a 5 (5 es excelente, la película no se retira).

4) Resistencia química

- 20 • Aplicar 2 capas de hormigón liso de tipo 1, secar durante 3 días a temperatura ambiente.
- Colocar un algodón sobre la superficie; saturar con uno de los siguientes productos; aceite sucio de motor, líquido de frenos, líquido limpiaparabrisas, líquido de transmisión, Skydrol™, anticongelante, lejía, cloro de piscina, TSP y otros materiales similares.
- Dejar que el algodón húmedo entre en contacto directo con la superficie de la película durante 1 hora.
- 25 • Retirar el algodón húmedo y evaluar el grado de afectación de la película.
- La escala de valoración es de 1 a 10 (10 = Excelente)

30 Las composiciones de recubrimiento preparadas en esta serie de experimentos se formularon utilizando los principios identificados en la Tabla 2. En la preparación de estas formulaciones de recubrimiento, se añadieron los principios identificados en la Tabla 2 a un recipiente de mezcla, de forma secuencial en el orden enumerado con agitación continua. El amoníaco se añadió inmediatamente después de la adición del látex polimérico en una cantidad suficiente para ajustar el pH de la formulación a 9.

Tabla 2

Transparente – recubrimiento de mampostería horizontal 100 g/l VOC	
	% en peso
Agua	36,7
¹ Tensioactivo Surfynol® 104H	0,9
BYK® 333 polidimetilsiloxano modificado con poliéter	0,1
Dowanol® DPnB monobutil éter de dipropilenglicol	2,7
Polímero en emulsión	59,1
Amoníaco (pH=9)	0,1
Acrysol® RM 825 espesante asociado al poliuretano	0,4
Total	100
¹ Tensioactivo Surfynol® 104H es una mezcla que contiene el 75 % en peso de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol (número CAS 126-86-3) y el 25 % en peso de etilenglicol.	

35 La identidad del látex polimérico utilizado en la preparación de cada una de las formulaciones en esta serie de experimentos se identifica en las tablas siguientes así como las características físicas y químicas de los recubrimientos preparados.

40

Tabla 3

	Polímero experimental del Ejemplo 2	Polímeros comerciales para mampostería u hormigón			
		Polímero 1	Polímero 2	Polímero 3	Polímero 4
Resistencia temprana a la decoloración (10=Excelente)					
Decoloración	10	0	5	0	5
Recuperación	10	5	0	0	10

	Polímero experimental del Ejemplo 2	Polímeros comerciales para mampostería u hormigón			
		Polímero 1	Polímero 2	Polímero 3	Polímero 4
Adhesión (10=excelente)					
Retirada de la cinta seca	10	10	10	8	10
Resistencia química (10=Excelente)					
Aceite sucio de motor	10	9	9	9	9
Líquido de frenos	9	0	0	6	9
Líquido de limpieza Winshield	10	8	8	10	10
TSP	10	9	10	10	5
Skydrol™	10	5	5	6	6
Etilenglicol	10	8	10	10	6
Valoración General	89	54	57	59	70

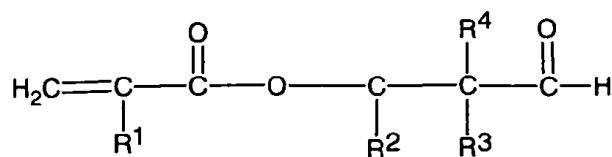
Tabla 4

	Pintura procedente del polímero del Ejemplo 2	Pinturas comerciales para mampostería u hormigón					
		Pintura A	Pintura B	Pintura C	Pintura D	Pintura E	Pintura F
Resistencia temprana a la decoloración (10=Excelente)							
Decoloración	10	2	8	10	0	2	1
Recuperación	10	2	10	10	0	2	1
Adhesión (10=excelente)							
Retirada de la cinta seca	10	10	10	10	2	8	6
Resistencia química (10=Excelente)							
Aceite sucio de motor	10	9	8	8	9	10	10
Líquido de frenos	9	1	0	0	0	1	0
Líquido de limpieza Winshield	10	9	9	8	9	10	8
TSP	10		9	10	10	10	0
Skydrol™	10	1	0	0	0	1	0
Etilenglicol	10	10	10	10	10	10	9
Valoración General	89	49	64	66	40	54	35

- 5 Como se puede observar de las tablas anteriores, el látex experimental de esta invención proporciona formulaciones de recubrimiento que tienen una combinación única de resistencia temprana a la decoloración y una resistencia excelente a productos químicos domésticos. Estas composiciones de recubrimiento también presentan unas características de adhesión sobresalientes a sustratos de mampostería. Por consiguiente, estas formulaciones de recubrimiento ofrecen una combinación de características excelentes para su aplicación a sustratos de hormigón horizontales.
- 10

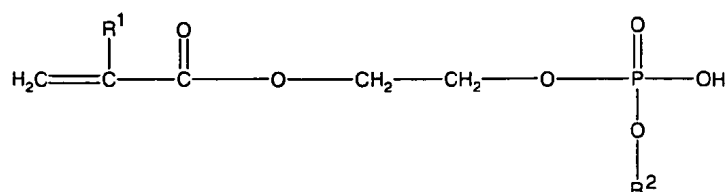
REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición hidrosoluble que está comprendida de
 (1) agua; (2) una composición polimérica en emulsión que está comprendida: (a) del 0,5 % en peso al 15 % en peso
 5 de un monómero con una función carbonilo, (b) del 0,1 % en peso al 10 % en peso de un monómero que contiene fósforo, (c) al menos un monómero etilénicamente insaturado, y (d) del 0,05 % en peso al 5 % en peso de un tensioactivo de fosfato o un tensioactivo polimerizable; y (3) al menos un agente auxiliar de coalescencia, como recubrimiento para mampostería y hormigón.
- 10 2. El uso que se ha especificado en la reivindicación 1, en donde el monómero etilénicamente insaturado se selecciona del grupo que consiste en monómeros vinil aromáticos, monómeros de acrilato, y monómeros de alquil acrilato.
- 15 3. El uso que se ha especificado en la reivindicación 1, en donde dicho monómero con una función carbonilo tiene al menos un grupo carbonilo capaz de reaccionar con una dihidrazida durante la formación de la película y un doble enlace polimerizable y en donde dicha composición además comprende al menos un agente de reticulación que tiene dos o más grupos hidrazida por molécula.
- 20 4. Uso de un polímero en emulsión que está comprendido:
 (a) del 0,05 % en peso al 8 % en peso de un tensioactivo polimerizable, (b) del 0,5 % en peso al 20 % en peso de un monómero con una función carbonilo, (c) del 0,1 % en peso al 10 % en peso de un monómero que contiene fósforo, y (d) al menos un monómero etilénicamente insaturado,
 25 como recubrimiento para mampostería y hormigón.
5. El uso que se ha especificado en la reivindicación 4, en donde el monómero etilénicamente insaturado está presente en una cantidad del 70 al 99,3 % en peso de dichas unidades de repetición en dicho polímero en emulsión y se selecciona del grupo que consiste en monómeros vinil aromáticos, monómeros de acrilato, y monómeros de alquil acrilato.
 30
6. El uso que se ha especificado en la reivindicación 4, en donde el monómero con una función carbonilo tiene al menos un grupo carbonilo capaz de reaccionar con una dihidrazida durante la formación de la película y un doble enlace polimerizable y en donde dicha composición además comprende al menos un agente de reticulación que tiene dos o más grupos hidrazida por molécula.
 35
7. El uso que se ha especificado en la reivindicación 4, en donde el monómero con una función carbonilo se selecciona del grupo que consiste en acroleína, diacetona acrilamida, (met)acriloxialquil benzofenona, (met)acroleína, crotonaldehído, 2-butanona-(met)acrilato, formilestírol, vinil alquilcetonas que contienen entre 4 y 7 átomos de carbono, diacetona acrilato, acetoniil acrilato, diacetona metacrilato, acetilacetato de 2-hidroxipropil acrilato, acetilacetato de 1,4-butanodiol acrilato, y (met)acriloxialquil-propanales de la fórmula 8:
 40

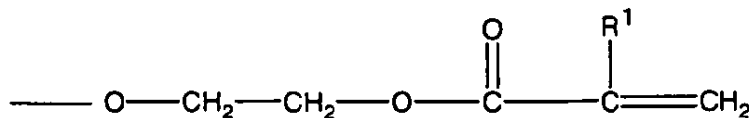


- 45 en donde R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono; R³ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono; y R⁴ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

- 50 8. El uso que se ha especificado en la reivindicación 4 o 6, en donde el monómero que contiene fósforo tiene la fórmula estructural:



en donde R¹ de dicha fórmula estructural representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y en donde R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo con la fórmula estructural:



- 5 en donde R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.
9. El uso que se ha especificado en la reivindicación 4 o 6, en donde el tensioactivo polimerizable está presente a un nivel del 0,1 % en peso al 5 % en peso, en donde el monómero con una función carbonilo está presente a un nivel del 2 % en peso al 12 % en peso, y en donde el monómero que contiene fósforo está presente a un nivel del 0,3 % en peso al 5 % en peso.
10. El uso que se ha especificado en la reivindicación 4 o 6, en donde el monómero polimerizable adicional comprende un monómero de alquil metacrilato y en donde los monómeros vinil aromáticos están presentes en el polímero a un nivel inferior al 10 % en peso.
11. El uso que se ha especificado en la reivindicación 10, en donde el polímero además está comprendido de un monómero de alquil acrilato, y en donde el tensioactivo polimerizable está presente a un nivel del 0,5 % en peso al 2 % en peso, en donde el monómero con una función carbonilo está presente a un nivel del 4 % en peso al 8 % en peso, y en donde el monómero que contiene fósforo está presente a un nivel del 0,5 % en peso al 2,5 % en peso.
12. El uso que se ha especificado en la reivindicación 11, en donde el monómero de alquil metacrilato está presente a un nivel que está dentro del intervalo del 40 % en peso al 80 % en peso y en donde el monómero de alquil acrilato está presente a un nivel que está dentro del intervalo del 15 % en peso al 50 % en peso.
13. El uso que se ha especificado en las reivindicaciones 4 o 12, en donde el monómero de alquil metacrilato es metil metacrilato y en donde el alquil metacrilato es 2-etilhexil acrilato.
14. El uso que se ha especificado en la reivindicación 13, en donde el monómero con una función carbonilo es diacetona acrilamida, y en donde el monómero que contiene fósforo es éster fosfato de hidroxietil metacrilato.
15. El uso que se ha especificado en la reivindicación 4, en donde el polímero se prepara con un proceso multietapa y el polímero tiene una temperatura mínima de formación de la película que está dentro del intervalo de 10 °C a 40 °C.