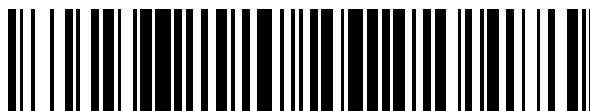


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 488 135**

51 Int. Cl.:

C08K 5/1565 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C09D 133/00 (2006.01)

C09C 3/08 (2006.01)

C09D 5/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.10.2010 E 10782680 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 2491080**

54 Título: **Formulaciones acuosas que comprenden dioxolanos como agentes de acoplamiento**

30 Prioridad:

23.10.2009 FR 0957458

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

26.08.2014

73 Titular/es:

**RHODIA POLIAMIDA E ESPECIALIDADES LTDA
(100.0%)**

**Av. Maria Coelho Agular 215, Bloco B - 1º andar,
Parte 1 - Jardim Sao Luiz
Sao Paulo - SP, BR**

72 Inventor/es:

**BONIFACIO, DANIELA HAUFFE;
VICENTIM, DENILSON JOSÉ y
GARBELOTTO, PAULO ROBERTO**

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 488 135 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

Formulaciones acuosas que comprenden dioxolanos como agentes de acoplamiento

5 La presente invención se refiere de manera general a formulaciones acuosas para revestimiento, que comprenden una resina a base de polímero, una carga inorgánica y un dioxolano a modo de agente de acoplamiento. La invención se refiere más particularmente a fórmulas de pintura acuosa que comprenden determinados dioxolanos a modo de agentes de acoplamiento.

10 **Técnica anterior**

Las cargas, que presentan características a la vez inorgánicas e hidrófobas, son compuestos ampliamente empleados en las fórmulas de pintura con el objetivo de mejorar los rendimientos asociados con las propiedades mecánicas, con el coste de las fórmulas y con las características de inflamabilidad. Las cargas habitualmente
15 empleadas incluyen el talco, el carbonato de calcio, la fibra de vidrio, la alúmina trihidratada y el hidróxido de magnesio. Los polímeros habitualmente empleados en tales fórmulas presentan un carácter orgánico, y la adición de una partícula inorgánica en el medio, como estas cargas, es susceptible de afectar a las propiedades principales de la resina. Se emplean agentes de acoplamiento para impedir o minimizar estos efectos negativos.

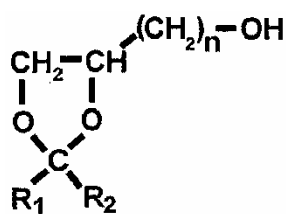
20 Los agentes de acoplamiento reducen los efectos secundarios de la adición de cargas a un sistema polimérico interaccionando con la carga y la resina. Los agentes de acoplamiento presentan dos comportamientos polares diferentes y opuestos en el interior de la misma molécula. El comportamiento apolar procede de la cadena carbonada del compuesto. El alargamiento de la cadena carbonada aumenta los caracteres polar y apolar. El comportamiento polar procede por su parte de los grupos polares tales como -OH presentes en la estructura. Estos
25 grupos interaccionan con la superficie de la carga mediante enlaces de hidrógeno. De este modo, los agentes de acoplamiento pueden interaccionar con la resina apolar y con la superficie polar de las cargas, actuando como un puente entre ellas, e impidiendo cualquier pérdida no deseada de rendimientos de la carga o del polímero. Se conocen varios tipos de agentes de acoplamiento. En la lista de los compuestos orgánicos, los glicoles son las sustancias que presentan estructuralmente las características de agentes de acoplamiento eficaces. Los ejemplos
30 de glicoles habitualmente empleados incluyen el butilglicol, el acetato de butilglicol, el acetato de etilglicol y el metilglicol.

Aunque se trata de agentes de acoplamiento conocidos y empleados en las composiciones que comprenden cargas y resinas orgánicas, se pone en práctica un esfuerzo de investigación constante para descubrir alternativas eficaces,
35 fáciles de emplear y menos tóxicas.

El documento US 6340387 tiende a mejorar el poder de recubrimiento de pinturas acuosas reduciendo los efectos perjudiciales debidos al uso de cargas inorgánicas y da a conocer pigmentos inorgánicos, tales como el dióxido de titanio, tratados en dos etapas mediante agentes humectantes con carácter anfífilo tales como éteres de
40 polialquilenglicol que comprenden cadenas de alquilo de 6 a 22 átomos de carbono.

Descripción de la invención

45 La presente invención se refiere de manera general al uso del compuesto de fórmula (I) como agente de acoplamiento entre una resina a base de polímero y una carga inorgánica, en una formulación acuosa para revestimiento;



50 en la que: R1 y R2 son idénticos o diferentes, y se seleccionan del átomo de hidrógeno y los grupos alquilo, alquenilo y fenilo, siendo n un número entero comprendido entre 1 y 5.

R1 y R2 representan, independientemente entre sí, preferiblemente un grupo metilo, etilo, n-propilo o isobutilo. Además, de manera particular, n es igual a 1 o a 2. Se prefiere concretamente el 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-
55 metanol, denominado solcetal (número CAS 100-79-8). También puede usarse por ejemplo el 2,2-diisobutil-1,3-dioxolano-4-metanol, también conocido con el acrónimo IIPG, del sinónimo 1-isobutil-isopropilidenglicerol.

En el siguiente texto, el solcetal sólo se menciona a modo de dioxolano que representa de manera adecuada la presente invención, lo que no limita de ninguna manera la extensión de la invención a este único compuesto.

El compuesto de fórmula (I) permite de este modo actuar como agente de acoplamiento. El grupo -OH participa en interacciones polares, concretamente enlaces de hidrógeno, con las cargas inorgánicas; y el carbono en alfa del grupo -OH participa en reacciones apolares, concretamente enlaces de Van der Waals, como las fuerzas de dispersión de London, con la resina polimérica. También pueden participar otras interacciones en el efecto de acoplamiento de las cargas inorgánicas y de la resina polimérica en la formulación acuosa para revestimiento.

Tal como se presenta en la tabla 1 a continuación, la mayor parte de los agentes de acoplamiento orgánicos conocidos son glicoles de cadena corta a media, en los que la parte apolar puede estar separada de la parte polar por el átomo de oxígeno. Aunque el oxígeno actúa como puente responsable de esta separación en el interior de la molécula, también contribuye, aunque en menor proporción, a la formación de enlaces de hidrógeno. La interacción más débil del átomo de oxígeno solo con respecto al grupo hidroxilo procede de efectos estéricos, es decir del hecho de que la cadena de alquilo ocupa un volumen más importante que el átomo de hidrógeno. Cuanto más larga es la cadena de alquilo, más disminuye la fuerza del enlace hidrógeno-oxígeno. La elección del compuesto que va a emplearse es importante en la medida en que tamaños de cadena de alquilo diferentes dan lugar a resultados diferentes en cuanto a la evaporación y al tiempo de coalescencia, en función de la interacción con la resina y la carga.

Tabla 1

<i>Comparación de diversos agentes de acoplamiento con solcetal</i>							
Sustancia	Punto de inflamación en °C	P. de vapor en mm Hg (20°C)	Toxicidad oral tras una única dosis en mg/Kg	Irritación cutánea	Irritación ocular	CMR	Toxicidad acuática en mg/l
Butilglicol	62	0,8	1.950	Moderada	Intensa	A3	1.720
Acetato de butilglicol	78	0,4	2.360	Débil	Débil	A3	103,17
Acetato de etilglicol	47	2,0	2.900	Intensa	Intensa	Cat. 2	244,66
Metilglicol	107	6,2	18.000	Débil	Intensa	N/A	18.000
Etilglicol	40	5,3 (25°C)	3.000	Moderada	Débil	Cat. 2	5000
Etildiglicol	93	0,1 (25°C)	5.500	Intensa	Intensa	N/A	13400
Solcetal	80	52,0 (37,8°C)	7.000	Moderada	Moderada	A4	> 1.000

(CMR = cancerígeno/mutágeno/tóxico para la reproducción)

La tabla 1 también muestra que el solcetal presenta uno de los puntos de inflamación más elevados, por tanto menos riesgos asociados a una irritación cutánea u ocular, así como un valor de toxicidad oral débil. Por tanto, las características de toxicidad de solcetal con respecto a la salud y la seguridad humanas son las más bajas entre todos los agentes de acoplamiento más habitualmente empleados, lo que hace que este compuesto sea extremadamente útil, seguro y de manipulación fácil.

Quando se evapora un compuesto orgánico, experimenta varios tipos de reacciones distintas con los compuestos de la atmósfera. Una de las más importantes es la formación de ozono, debido a la presencia de compuestos orgánicos volátiles (COV). No obstante, no puede suponerse que COV diferentes reaccionen de la misma manera y generen la misma cantidad de ozono. La cantidad de ozono formado en la reacción depende de dos factores principales:

- mecanismos de reacción diferentes entre los COV y el NO_x, debidos a clases diferentes de compuestos orgánicos;
- cinéticas de reacción específicas para los diferentes compuestos orgánicos.

Por tanto, uno de los métodos eficaces de control de la formación de ozono es el control de las emisiones de COV basándose en su reactividad en la atmósfera, disminuyendo las emisiones de compuestos más reactivos. Sin que esta teoría sea limitante, se piensa que este tipo de comparación es apropiado cuando se busca minimizar la formación de ozono debido a las emisiones de COV, ya que integra el hecho de que compuestos diferentes generan cantidades de ozono diferentes en función de su reactividad.

La reactividad incremental máxima (MIR) es una medida que depende de numerosos compuestos orgánicos, y que representa la formación de ozono en situaciones en las que se ajusta el contenido en NO_x para obtener la formación de ozono máxima. La magnitud que representa la cantidad máxima posible de ozono formado por un COV específico se expresa en "gO₃/gVOC" (gramos de ozono por gramo de COV). Por tanto, cuanto menor es el valor de

MIR, menor es el impacto sobre el medio ambiente. La tabla 2 indica los valores de MIR de determinados compuestos de acoplamiento importantes, en comparación con solcetal.

Tabla 2

<i>Valores de MIR de compuestos orgánicos</i>	
SUSTANCIA	MIR en gO ₃ /gVOC
Butilglicol	2,79
Acetato de butilglicol	1,67
Acetato de etilglicol	1,90
Metilglicol	0,92
Solcetal	2,01

5 El butilglicol y el metilglicol presentan respectivamente los valores de MIR más elevado y más débil. Entre estos dos valores, los otros cuatro compuestos tienen valores de MIR relativamente similares, incluido solcetal. Por tanto, el solcetal es adecuado para todas las aplicaciones sin conllevar ningún impacto medioambiental intenso o inesperado, ya que su valor de MIR es similar al de muchos agentes de acoplamiento usados que no representan ningún riesgo medioambiental importante.

10 La formulación comprende preferiblemente del 0,1 al 5% en peso de compuesto de fórmula (I) con respecto al peso total de la composición.

15 Por cargas inorgánicas en una formulación de revestimiento se entienden los componentes duros, que pueden presentar diferentes funcionalidades.

20 Se prefiere usar concretamente cargas en la formulación que son cargas inorgánicas y que pueden interactuar con la función -OH del dioxolano de la invención mediante interacciones polares. Este tipo de interacciones puede intervenir con la función -OH del dioxolano concretamente si las cargas presentan las siguientes funciones: -OH, -NH₃, ácido carboxílico, acrílico o epoxi.

25 Las cargas habitualmente empleadas en las formulaciones de revestimiento son por ejemplo las cargas carbonatadas, tales como el carbonato de calcio, las cargas silicatadas tales como el caolín, el talco y la mica, las cargas silíceas tales como las sílices, o incluso el sulfato de bario, las fibras de vidrio, las bolas de vidrio, la alúmina trihidratada y el hidróxido de magnesio. Las sílices pueden estar expandidas o ser coloidales. Las fibras de vidrio pueden estar cortadas o trituradas.

30 La formulación comprende preferiblemente del 5 al 20% en peso de cargas con respecto al peso total de la formulación.

35 Los polímeros habitualmente empleados en las fórmulas de la invención son polímeros orgánicos. Pueden mencionarse concretamente los polímeros vinílicos tales como el poli(acetato de vinilo) y el poli(alcohol vinílico), las resinas acrílicas tales como el polímero acrílico-estireno, las resinas vinil-acrílicas, y las resinas epoxídicas, las poliamidas y los poliésteres, sus homopolímeros, copolímeros y terpolímeros.

La formulación comprende preferiblemente del 20 al 60% en peso de polímero con respecto al peso total de la formulación.

40 En un modo de aplicación ventajoso de la invención, las fórmulas acuosas son en particular fórmulas de pintura acuosa.

Preferiblemente, la formulación de la invención es una pintura acuosa de látex de base acrílica.

45 Preferiblemente la formulación no comprende ningún agente de acoplamiento de tipo glicol, tales como los glicoles habitualmente empleados incluyendo el butilglicol, el acetato de butilglicol, el acetato de etilglicol y el metilglicol.

50 La formulación según la invención también puede comprender otros compuestos generalmente usados en el campo, tales como concretamente pigmentos, biocidas, agentes tensioactivos, agentes conservantes y agentes de secado.

Las formulaciones según la invención se fabrican de maneras convencionales en el campo. Los diversos aditivos se añaden generalmente a agua llevada a una temperatura que permite una mezcla eficaz de los diferentes componentes.

55 En la descripción se usa un lenguaje específico de manera que se facilita la comprensión del principio de la

invención. No obstante, debe entenderse que mediante el uso de este lenguaje específico no se pretende ninguna limitación del alcance de la invención. Concretamente, pueden preverse modificaciones, mejoras y perfeccionamientos por un experto en el campo técnico en cuestión basándose en sus propios conocimientos generales.

5 El término y/o incluye los significados y, o, así como todas las demás combinaciones posibles de los elementos conectados a este término.

10 Otros detalles o ventajas de la invención se desprenderán más claramente a la vista de los ejemplos facilitados a continuación únicamente a modo indicativo.

Parte experimental

15 Los siguientes ejemplos sólo se proporcionan a título de modos de aplicación particulares de la invención, y no tienen el objetivo de representar limitaciones complementarias con respecto a las reivindicaciones a continuación.

20 Se preparan tres fórmulas de pintura acuosa, tal como se representa a continuación en la tabla 3. Una fórmula de referencia no contiene ningún agente de acoplamiento, la fórmula A contiene un agente de acoplamiento conocido, el monometil éter de propilenglicol, y la fórmula B, según la invención, contiene el solcetal a modo de agente de acoplamiento.

Tabla 3

<i>Fórmula de pintura acuosa sometida a prueba (resina acrílica-estireno-látex)</i>				
Componente	% en peso	Fórmula de referencia	Fórmula A	Fórmula B (invención)
disolvente	25,35	Agua	ídem	ídem
dispersante iónico	0,42	dispersante de poliacrilato – baja masa molecular	ídem	ídem
humectante	0,20	nonilfenol etoxilado	ídem	ídem
agente anticorrosión	0,05	nitrito de sodio	ídem	ídem
agente antiespumante	0,30	agente antiespumante aceitoso	ídem	ídem
pigmento	14,00	dióxido de titanio	ídem	ídem
carga	11,00	carbonato de calcio precipitado	ídem	ídem
agente coalescente	1,00	éster diisobutílico	ídem	ídem
agente de acoplamiento	1,5	ninguno	monometil éter de propilenglicol	solcetal
base	0,20	hidróxido de amonio	Ídem	Ídem
biocida	0,10	1,2-benzoisotiazolin-3-ona	ídem	ídem
espesante	0,88	espesante aniónico modificado hidrófobo	ídem	ídem
emulsión	45,00	emulsión de componente acrílico - estireno	ídem	ídem
TOTAL, %	100,00			

En la tabla 4 a continuación se presenta la comparación de los rendimientos:

25

Tabla 4

<i>Comparación de los rendimientos</i>			
PRUEBA	Fórmula de referencia	Fórmula A (técnica anterior)	Fórmula B (invención)
Grosor de la pasta (µm)	15	15	15
pH	8,80	8,83	8,80

ES 2 488 135 T3

Viscosidad Krebs (KU)	89,3	87,4	85,7
Poder de recubrimiento (en húmedo), comparación visual	débil con respecto a la fórmula A	convencional	similar a la fórmula A
Poder de recubrimiento (en seco), comparación visual	débil con respecto a la fórmula A	convencional	similar a la fórmula A

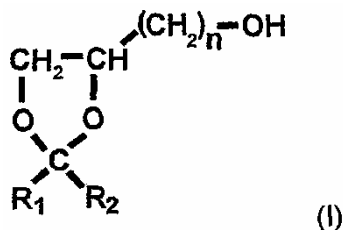
Se realizaron los ensayos de la tabla 4 según las siguientes indicaciones:

- 5 - Grosor de la pasta: sirve para evaluar la dispersión de la pintura. Norma: ABNT NBR 7.135 (norma brasileña)
- pH: medidas con pHmetro.
- 10 - Viscosidad (Krebs): debe tener el valor correcto para permitir el correcto esparcimiento de la pintura. Norma: ABNT 12.105 (norma brasileña) y ASTM D 562.
- Poder de recubrimiento: evaluado mediante comparación para una capa húmeda y una capa seca.
- Abrasión: ensayo realizado en un aparato de tipo Gardner, medido en ciclos. Norma: ASTM D 1.300.
- 15 La información presentada en la presente invención y los resultados de la tabla 4 permiten concluir que los rendimientos de la pintura que incluye los dioxolanos según la invención, por ejemplo el solcetal, a modo de agente de acoplamiento, son satisfactorios con respecto a una pintura acuosa formulada con un agente de acoplamiento de tipo glicol.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un compuesto de fórmula (I) como agente de acoplamiento entre una resina a base de polímero y una carga inorgánica, en una formulación acuosa para revestimiento;

5



en la que: R1 y R2 son idénticos o diferentes, y se seleccionan del átomo de hidrógeno y los grupos alquilo, alqueniilo y fenilo, siendo n un número entero comprendido entre 1 y 5.

10

2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque R1 y R2 representan independientemente entre sí un grupo metilo, etilo, n-propilo o isobutilo.

3. Uso según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque n es igual a 1 o a 2.

15

4. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el compuesto de fórmula (I) es el 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol.

20

5. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las cargas inorgánicas presentan las siguientes funciones: -OH, -NH₃, ácido carboxílico, acrílico o epoxi.

25

6. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las cargas inorgánicas se eligen del grupo constituido por: las cargas carbonatadas, las cargas silicatadas, las cargas silíceas, las fibras de vidrio, las bolas de vidrio, la alúmina trihidratada y el hidróxido de magnesio.

30

7. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la formulación comprende del 5 al 20% en peso de cargas con respecto al peso total de la formulación.

8. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la resina a base de polímero se elige del grupo constituido por: los polímeros vinílicos, las resinas acrílicas, las resinas vinil-acrílicas, las resinas epoxídicas, las poliamidas y los poliésteres, sus homopolímeros, copolímeros y terpolímeros.

35

9. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la formulación comprende del 20 al 60% en peso de resina a base de polímero con respecto al peso total de la formulación.

40

10. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la formulación es una fórmula de pintura acuosa.

11. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la formulación es una pintura acuosa de látex con base acrílica.

45

12. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la formulación no comprende ningún agente de acoplamiento de tipo glicol.