

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 206**

51 Int. Cl.:

C09D 143/02 (2006.01)

C09D 133/08 (2006.01)

C09D 133/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2009 E 09752799 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2346955**

54 Título: **Composiciones acuosas de recubrimiento antimanchas**

30 Prioridad:

17.11.2008 US 272016

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.06.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**COSYNS, AUDREY;
WIESE, HARM;
WILDESON, JACOB y
KELLY, JOHN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 537 206 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

Composiciones acuosas de recubrimiento antimanchas

Campo técnico

5 La presente descripción se refiere a composiciones de imprimación antimanchas, y más en particular a composiciones antimanchas que incluyen una dispersión acuosa de copolímeros y a procedimientos para preparar y usar las composiciones antimanchas.

Antecedentes

10 Las composiciones de recubrimiento antimanchas (es decir, imprimaciones) se aplican a las superficies de los sustratos, que incluyen superficies sin recubrir o sustratos previamente recubiertos. Estos recubrimientos favorecen la adhesión y sirven también como recubrimiento barrera para agentes de tinción subyacentes, polares o no polares. Los sustratos contienen frecuentemente agentes de tinción solubles o móviles. Dada la naturaleza de los recubrimientos de base agua, los agentes de tinción se filtran con frecuencia desde el sustrato al recubrimiento y/o a través del recubrimiento, originando una decoloración de la superficie del recubrimiento. Por ejemplo, los taninos contenidos en maderas tales como las de secuoya, cedro, olmo, merbau y caoba pueden filtrarse desde el sustrato al recubrimiento, originando un teñido de taninos, que aparece en forma de decoloración sobre la superficie del recubrimiento. La apariencia visual de manchas localizadas o decoloración se puede manifestar también a partir de extractos de sustratos previamente recubiertos debido a la exposición del sustrato a agua o manchas de humedad. Asimismo, las sales contenidas en sustratos de cemento causan frecuentemente eflorescencia, que es una mancha causada por la migración de la sal desde el sustrato al recubrimiento de pintura, donde aparece en forma de depósitos blancos. El manchado del sustrato, y de los recubrimientos previamente aplicados al sustrato, puede ser causado también por fuentes externas al sustrato. Por ejemplo, el humo de cigarrillo origina manchas de nicotina, que decoloran recubrimientos de color claro; la tinta de bolígrafo causa manchas de marcador sobre el sustrato. Cada uno de estos tipos de manchado es altamente indeseable en los recubrimientos.

25 El documento EP 1 302 515 divulga una dispersión polimérica unimodal que comprende un monómero de ácido fuerte y de uno débil. El polímero, sin embargo, no comprende estireno. El documento EP 1 832 635 divulga composiciones de recubrimiento resistentes a la abrasión que comprenden un ácido fuerte y uno débil, en el que el ácido débil está presente en una cantidad del 0,1 al 1 % en peso. El documento WO 2007/031480 divulga composiciones de recubrimiento que comprenden monómeros estabilizantes M2-M3, que son una mezcla de un ácido monoetilénicamente insaturado, acrilamida y N-(2-metacriloxietil)imidazolin-2-ona.

30 Sumario

35 Se proporciona una composición de recubrimiento acuosa antimanchas, que comprende una dispersión acuosa que comprende un copolímero procedente de una polimerización en emulsión de una sola etapa de un monómero no iónico etilénicamente insaturado, más del 0 y menos del 1,5 % en peso de un monómero de ácido fuerte etilénicamente insaturado o una sal del mismo, y más del 1,5 % y menos del 3 % en peso de ácido metacrílico o una sal del mismo, en la que el monómero no iónico etilénicamente insaturado comprende además estireno.

40 El monómero no iónico etilénicamente insaturado puede incluir un acrilato de alquilo tal como acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo, y puede incluir adicionalmente acetato de vinilo, o un monómero que incluye grupos funcionales pendientes. El copolímero puede incluir menos del 1,2 % en peso de un monómero de ácido fuerte etilénicamente insaturado o una sal del mismo y el monómero de ácido fuerte etilénicamente insaturado puede incluir un monómero que contiene fósforo tal como acrilato o metacrilato de fosfoetilo. El copolímero puede tener una temperatura de transición vítrea (T_g) de 0 °C a 45 °C. En algunas realizaciones, el copolímero procede de monómeros que consisten en un monómero no iónico etilénicamente insaturado, un monómero de ácido fuerte etilénicamente insaturado o una sal del mismo, y ácido metacrílico o una sal del mismo. En algunas realizaciones, el copolímero puede proceder de un 30-60 % en peso de estireno, un 15-40 % en peso de acrilato de etilhexilo, un 10-45 35 % en peso de acrilato de butilo, un 0,5-5 % en peso de monómero funcional de ureido, un 0,2-2 % en peso de un monómero de ácido fuerte etilénicamente insaturado o una sal del mismo, y un 1,5 %-3 % en peso de ácido metacrílico o una sal del mismo.

50 Se proporciona también un procedimiento antimanchas que comprende formar una composición de recubrimiento acuosa que comprende un copolímero tal como se ha descrito anteriormente, aplicar la composición de recubrimiento acuosa a un sustrato que tiene una mancha, y secar, o dejar secar, dicha composición de recubrimiento acuosa para bloquear la mancha.

Los detalles de una o más realizaciones se describen en la descripción que sigue. Otras características, objetos, y ventajas serán evidentes a partir de la descripción y de las reivindicaciones.

Descripción detallada

El término "que comprende" y variaciones del mismo tal y como se usan en el presente documento se emplean como sinónimos del término "que incluye" y variaciones del mismo y son términos abiertos, no limitantes.

5 El término "mancha" tal y como se usa en el presente documento incluye cualquier marca, tacha, decoloración, o cualquier depósito, ya sea visible o no, o claramente evidente a simple vista. El término "mancha", por tanto, incluye por ejemplo marcas causadas por tintas, crayones, barras de labios, lápices grasos, residuos de humo, taninos, y extractos acuosos. Estas manchas se pueden encontrar sobre paredes residenciales o comerciales en forma de grafiti, marcas de bolígrafo o rotuladores de colores, sobre sustratos naturales o de madera, sobre sustratos de materiales compuestos de madera, sobre sustratos de hormigón, sobre sustratos de papel (tales como revestimientos de tabiques), y sobre otros sustratos que están normalmente pintados con uno o más recubrimientos líquidos.

15 El término "antimanchas" tal y como se usa en el presente documento significa unirse a, bloquear o enmascarar una mancha donde no se puede ver, o es substancialmente menos visible, una vez que se aplican y se secan uno o más recubrimientos líquidos, o en aquellos casos en los que la mancha no es visible o sólo ligeramente visible, o en los que la mancha no puede migrar a través de los uno o más recubrimientos líquidos aplicados y secados posteriormente.

20 Una composición de recubrimiento acuosa antimanchas incluye una dispersión acuosa de copolímeros. El copolímero procede de una polimerización en emulsión de una sola etapa de un monómero no iónico etilénicamente insaturado, más del 0 y menos del 1,5 % en peso de un monómero de ácido fuerte etilénicamente insaturado o una sal del mismo, y más del 1,5% y menos del 3 % en peso de ácido metacrílico o una sal del mismo, en la que el monómero no iónico etilénicamente insaturado comprende además estireno.

25 Monómeros no iónicos etilénicamente insaturados adecuados incluyen cualquier monómero o residuo de monómero que no tenga grupos ácido o base pendientes. Ejemplos representativos de monómeros no iónicos etilénicamente insaturados adecuados incluyen ésteres alquílicos de ácido acrílico o ácido metacrílico tales como acrilato de metilo o metacrilato de metilo, acrilato de etilo o metacrilato de etilo, acrilato de butilo o metacrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo o metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de ciclohexilo o metacrilato de ciclohexilo, acrilato de octilo o metacrilato de octilo, acrilato de decilo o metacrilato de decilo, acrilato de isodecilo o metacrilato de isodecilo, acrilato de laurilo o metacrilato de laurilo, acrilato de oleílo o metacrilato de oleílo, acrilato de palmitilo o metacrilato de palmitilo, acrilato de estearilo o metacrilato de estearilo, acrilato de hidroxietilo o metacrilato de hidroxietilo, y acrilato de hidroxipropilo o metacrilato de hidroxipropilo; acrilonitrilo o metacrilonitrilo; acrilamida o metacrilamida; monómeros con grupos funcionales amino tales como acrilato de dimetilaminoetilo o metacrilato de dimetilaminoetilo; monómeros con grupos funcionales ureido tales como N-(2-metacrililoiloxietil)etilén urea; monómeros con grupos funcionales silano tales como metacriloxipropiltrimetoxi silano y viniltriacetoxisilano; estireno y estirenos sustituidos; butadieno; etileno; propileno; α -olefinas tales como 1-deceno, acetato de vinilo, versatato de vinilo, butirato de vinilo y otros ésteres vinílicos; monómeros vinílicos tales como cloruro de vinilo, vinil tolueno, vinil naftaleno y vinil benzofenona; y cloruro de vinilideno; y combinaciones de los mismos. La selección de monómeros no iónicos etilénicamente insaturados particulares se puede basar en conseguir una temperatura de transición vítrea objetivo o en proporcionar otras propiedades deseadas al copolímero.

40 En algunas realizaciones, el monómero no iónico etilénicamente insaturado puede incluir uno o más acrilatos de alquilo. Por ejemplo, el monómero no iónico etilénicamente insaturado puede incluir acrilato de 2-etilhexilo y, opcionalmente, puede incluir también acrilato de butilo. El monómero no iónico etilénicamente insaturado incluye también estireno. En algunas realizaciones, el monómero no iónico etilénicamente insaturado puede incluir adicionalmente acetato de vinilo y el acrilato de alquilo.

45 En algunas realizaciones, el monómero no iónico etilénicamente insaturado puede incluir monómeros que tienen grupos funcionales pendientes que favorecen la adhesión en húmedo sobre diversos sustratos. Estos grupos pueden incluir, aunque no se limitan a los mismos, grupos funcionales amino, silano, imidazol, acetacetato, imidazolidona, diamina, urea y ureido. Por ejemplo, el monómero funcional puede ser un monómero funcional ureido tal como N-(2-metacrililoiloxietil)etilén urea.

50 Monómeros de ácido fuerte etilénicamente insaturados adecuados incluyen cualquier monómero que tenga un grupo ácido pendiente con un pKa (en agua a 20°C) inferior a 4 o sales de dichos monómeros. Sales adecuadas de monómeros de ácido incluyen sales de amonio, sodio, potasio y litio. Ejemplos representativos de monómeros de ácido fuerte etilénicamente insaturados adecuados o sales de los mismos incluyen ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico; ácido 1-aliloxi-2-hidroxipropano sulfónico; ácido vinilsulfónico; ácido estireno sulfónico; ácido alil sulfosuccínico; acrilato de sulfoetilo o metacrilato de sulfoetilo; acrilatos de fosfoalquilo o metacrilatos de fosfoalquilo tales como acrilato de fosfoetilo o metacrilato de fosfoetilo, acrilato de fosfopropilo o metacrilato de fosfopropilo, acrilato de fosfobutilo o metacrilato de fosfobutilo, éster fosfato de acrilato de polietilenglicol o metacrilato de polietilenglicol y éster fosfato de acrilato de polipropilenglicol o metacrilato de polipropilenglicol; crotonatos de fosfoalquilo; maleatos de fosfoalquilo; fumaratos de fosfoalquilo; acrilatos de fosfodialquilo o metacrilatos de fosfodialquilo; crotonatos de fosfodialquilo; alil fosfato; y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, el monómero de ácido fuerte etilénicamente insaturado puede tener un porcentaje en peso de menos del 1,2 % o incluso menos del 1,0 %. En algunas realizaciones, el monómero de ácido fuerte etilénicamente insaturado puede incluir un monómero que contiene fósforo que puede incluir acrilato de fosfoetilo o metacrilato de fosfoetilo, o una combinación de ambos.

5 El copolímero puede proceder del ácido metacrílico en una cantidad del 1,5 % al 3,0 % en peso. En algunas realizaciones, el copolímero puede proceder del ácido metacrílico en una cantidad del 1,8 % al 2,5 % en peso. En algunas realizaciones, el copolímero puede incluir ácidos carboxílicos adicionales tales como el ácido acrílico y el ácido itacónico. Sin embargo, el copolímero, en algunas realizaciones, puede no proceder de ácidos carboxílicos adicionales tales como el ácido acrílico y el ácido itacónico.

10 En algunas realizaciones, el copolímero puede tener una temperatura de transición vítrea de 0 °C a 45 °C. La temperatura de transición vítrea se puede medir usando calorimetría diferencial de barrido. En algunas realizaciones, el copolímero puede proceder de monómeros que consisten en un monómero no iónico etilénicamente insaturado, un monómero de ácido fuerte etilénicamente insaturado o una sal del mismo, y ácido metacrílico o una sal del mismo. En algunas realizaciones, el copolímero puede proceder de un 30-55 % en peso de estireno; un 20-65 % en peso de acrilato de 2-etilhexilo; un 0,5-5 % en peso de un monómero funcional ureido; un 0,2-2 % en peso de un monómero de ácido fuerte etilénicamente insaturado o una sal del mismo; y un 1,5 %-3 % en peso de ácido metacrílico o una sal del mismo. En algunas realizaciones, una porción del acrilato de 2-etilhexilo puede ser sustituida por acrilato de butilo.

20 La dispersión acuosa de copolímeros se puede preparar mediante polimerización de los componentes monómeros usando polimerización en emulsión acuosa por radicales libres. La polimerización en emulsión se efectúa en una sola etapa. La temperatura de la polimerización en emulsión es generalmente de 30 °C a 95 °C o de 70 °C a 90 °C. El medio de polimerización puede incluir sólo agua o una mezcla de agua y líquidos miscibles en agua, tales como el metanol. En algunas realizaciones, se usa solamente agua. La polimerización en emulsión se puede llevar a cabo bien como un proceso discontinuo en lotes o en forma de un proceso de alimentación, incluyendo un procedimiento en gradiente o en etapas. En algunas realizaciones, se usa un proceso de alimentación en el que parte del lote de polimerización se calienta a la temperatura de polimerización y se polimeriza parcialmente, y el resto del lote de polimerización se alimenta posteriormente a la zona de polimerización de modo continuo, en etapas o con superposición de un gradiente de concentración, normalmente mediante una pluralidad de corrientes de alimentación separadas espacialmente, de las cuales una o más contienen los monómeros en forma pura o emulsionada, mientras se mantiene la polimerización.

30 La mezcla inicialmente introducida y/o la corriente de alimentación de monómeros pueden contener pequeñas cantidades de tensioactivos, generalmente menos del 0,5 % en peso, basado en la cantidad total de monómeros que se van a polimerizar. Ejemplos representativos de tensioactivos adecuados incluyen sales de amonio o de metales alcalinos de fosfatos, sulfonatos o sulfatos de alquilo, arilo o alquilarilo; ácidos alquil sulfónicos; sales de sulfosuccinato; ácidos grasos; monómeros tensioactivos etilénicamente insaturados; alcoholes o fenoles, y combinaciones de los mismos. Estos tensioactivos en muchos casos pueden estar alcoxilados, y se etoxilan típicamente usando óxido de etileno. En algunas realizaciones, los tensioactivos pueden incluir al menos un tensioactivo aniónico, al menos un tensioactivo no iónico, o una combinación de los mismos. Por ejemplo, se pueden usar alcoholes o ácidos carboxílicos alcoxilados no iónicos que tienen de 8 a 24 átomos de carbono (por ejemplo 12 o 16 átomos de carbono) y/o fosfatos de aril (por ejemplo tristiril) fenol aniónico en la composición acuosa. En algunas realizaciones, los monómeros se pueden alimentar a la zona de polimerización tras la pre-emulsificación con estos tensioactivos auxiliares. En algunas realizaciones, también se pueden añadir uno o más de los tensioactivos tras la polimerización.

45 La polimerización en emulsión por radicales libres se puede llevar a cabo en presencia de un iniciador de polimerización por radicales libres. Los iniciadores de polimerización por radicales libres que se pueden usar en el proceso son todos aquellos que son capaces de iniciar una polimerización por radicales libres en emulsión acuosa incluyendo peroxidisulfatos de metales alcalinos y H₂O₂, o compuestos azo. También se pueden usar sistemas combinados que comprenden al menos un agente reductor orgánico y al menos un peróxido y/o hidroperóxido, por ejemplo, hidroperóxido de terc-butilo y la sal metálica de sodio del ácido hidroximetanosulfínico o peróxido de hidrógeno y ácido ascórbico. Se pueden usar también sistemas combinados que contienen adicionalmente una pequeña cantidad de un compuesto metálico que es soluble en el medio de polimerización y cuyo componente metálico puede existir en más de un estado de oxidación, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peróxido de hidrógeno, en el que el ácido ascórbico puede ser sustituido por la sal metálica de sodio del ácido hidroximetanosulfínico, sulfito sódico, hidrógeno sulfito sódico o bisulfito metálico de sodio y el peróxido de hidrógeno puede ser sustituido por hidroperóxido de terc-butilo o peroxidisulfatos de metales alcalinos y/o peroxidisulfatos de amonio. En general, la cantidad de los sistemas iniciadores por radicales libres empleado es de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 2 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros que se van a polimerizar. En algunas realizaciones, los iniciadores son peroxidisulfatos de metales alcalinos y/o amonio (por ejemplo peroxidisulfatos de sodio), solos o como constituyentes de sistemas combinados.

60 El modo en el que el sistema iniciador por radicales libres se añade al reactor de polimerización durante la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres no es crítico. O bien se puede introducir todo en el reactor de

5 polimerización al principio, o bien se puede añadir de modo continuo o en etapas según se consume durante la polimerización en emulsión por radicales libres acuosa. En detalle, esto depende de una manera conocida para una persona experta en la materia normal tanto de la naturaleza química del sistema iniciador como de la temperatura de polimerización. En algunas realizaciones, se introduce algo al principio y el resto se añade a la zona de polimerización según se consume. También es posible llevar a cabo la polimerización en emulsión por radicales libres acuosa a presión reducida o a presión superatmosférica.

10 Se pueden usar agentes de transferencia de cadena tales como, por ejemplo, compuestos de halógeno tales como tetrabromometano; compuestos de alilo; o mercaptanos tales como tioglicolatos de alquilo, mercaptoalcanoatos de alquilo tales como mercaptopropionato de isooctilo, y mercaptanos de alquilo C4-C22 lineales o ramificados, tales como mercaptano de t-dodecilo, para controlar el peso molecular del copolímero en emulsión. Se pueden añadir un agente o agentes de transferencia de cadena en una o más adiciones o de modo continuo, de modo lineal o no, a lo largo de la mayor parte o de la totalidad del periodo de reacción o durante una porción o porciones limitadas del periodo de reacción. En general, la cantidad de un agente o agentes de transferencia de cadena usada es menos de aproximadamente el 5 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros que se van a polimerizar.

15 Las dispersiones acuosas poliméricas se puede preparar con contenidos de sólidos totales del 10 al 75 % en peso, del 15 al 65 % en peso, o del 20 al 60 % en peso. A continuación las dispersiones acuosas poliméricas se pueden concentrar si se desea para proporcionar un contenido de sólidos totales del 40-75 % en peso. La dispersión acuosa polimérica se puede convertir, de una manera conocida *per se*, en polvos de polímero redispersables (por ejemplo, secado por pulverización, secado con rodillos o secado con filtro de succión). Si la dispersión acuosa polimérica se ha de secar, se pueden usar auxiliares de secado con la dispersión. Los copolímeros tienen una larga vida útil y pueden ser redispersados en agua para su uso en las composiciones de recubrimiento antimanchas.

20 La dispersión acuosa polimérica se puede mezclar con otros componentes, tales como ligantes poliméricos, espesantes, cargas, pigmentos, tintes, y otros aditivos. El orden de mezclado no es crítico si bien es necesario que esté presente en la composición bastante agua para la adición de componentes sólidos tales como ciertas cargas.

25 La composición acuosa se puede aplicar mediante cualquier procedimiento adecuado tal como, por ejemplo, procedimientos de pulverización y aplicación con brocha tales como, por ejemplo, recubrimiento con rodillo, aplicación con espátula, procedimientos de impresión, pulverización de aire atomizado, pulverización asistida con aire, pulverización sin aire, pulverización de alto volumen y baja presión, y pulverización sin aire asistida con aire.

30 En un procedimiento antimanchas, la composición de recubrimiento acuosa se puede aplicar a un sustrato tal como, por ejemplo, metal, madera, materiales compuestos de madera, hormigón, papel (tal como revestimientos de tabiques), y otros de tales sustratos que están normalmente pintados con uno o más recubrimientos líquidos. En algunas realizaciones, el sustrato puede ser una superficie imprimada e incluso una superficie previamente pintada. La composición de recubrimiento acuosa sobre el sustrato se puede secar, o dejar secar, con o sin calentamiento, para formar un recubrimiento antimanchas.

35 Ejemplos

Se comparó un Ejemplo de la composición antimanchas con un Ejemplo Comparativo mediante la inclusión de ambas composiciones en formulaciones de imprimación de 28 % de PVC, 100 g/l de VOC, y que no contenía óxido de zinc. La composición antimanchas según el Ejemplo Comparativo se preparó mediante polimerización en emulsión y tenía la siguiente composición: 102 partes de agua, 1,5 partes de Disponil FES 77 (comercializado por Cognis Corporation), 0,4 partes de hidróxido amónico, 2,5 partes de ácido acrílico, 47,2 partes de acrilato de etilhexilo, 42,5 partes de estireno, 7,8 partes de Rohamere 6844 (25 % de UMA, comercializado por Rohm Tech Inc.), y 0,2 partes de t-DMK. La composición antimanchas según el Ejemplo se preparó también mediante polimerización en emulsión e incluía en peso: 102 partes de agua, 1,5 partes de Disponil FES 77, 1,0 parte de Sipomer PAM 4000, 0,4 partes de hidróxido amónico, 2,0 partes de ácido metacrílico, 47,0 partes de acrilato de etilhexilo, 42,2 partes de estireno, 7,8 partes de Rohamere 6844 y 0,2 partes de t-DMK.

45 Se aplicó una pintura mate de interior acrílica de alta calidad (película A) sobre un panel de prueba de fregado blanco P122-10N. El espesor en seco de la película A era de entre $3-4 \times 10^{-3}$ s. La película de pintura se dejó curar durante al menos 7 días.

50 Se aplicó seguidamente una banda ancha y uniforme de rotulador permanente negro Sharpie (mancha 1) perpendicular a la película A de pintura mate acrílica. La anchura total de la banda de la mancha 1 fue de al menos 2,54 cm. Se aplicó también una banda ancha y uniforme de rotulador verde para ventanas lavable Crayola (mancha 2) perpendicular a la película A de pintura mate acrílica y al menos 7,62 cm por debajo de la banda de la mancha 1. La anchura total de la banda de la mancha 2 fue también de al menos 2,54 cm. Las bandas de las manchas 1 & 2 se dejaron secar durante al menos 24 h.

55 Se aplicaron entonces una imprimación que comprendía la composición antimanchas según el Ejemplo Comparativo y una imprimación que comprendía la composición antimanchas según el Ejemplo sobre la mancha 1 y sobre la mancha 2 con aproximadamente $3,5 \times 10^{-3}$ s de espesor de película húmeda. Las imprimaciones se aplicaron

simultáneamente en una disposición de una al lado de la otra para una fácil comparación espectrométrica y visual. Las imprimaciones se dejaron secar durante 3 horas.

La pintura usada para la película A se aplicó de nuevo sobre el panel de material compuesto con un espesor de película húmeda de aproximadamente 5×10^{-3} s (película B). Este panel después se dejó secar durante la noche.

- 5 Se midieron a continuación las lecturas de diferencia de color total (ΔE) fijando una porción sin manchar de la película B como blanco o estándar de color, leyendo después las posteriores porciones manchadas de las imprimaciones frente al estándar. Los resultados fueron:

Composición en la Imprimación	ΔE Sharpie	ΔE Rotulador Verde Crayola
Ejemplo Comparativo	2,3	16,8
Ejemplo	2,0	9,2

- 10 La imprimación que comprende la composición antimanchas según el Ejemplo Comparativo y la imprimación que comprende la composición antimanchas según el Ejemplo se depositaron también sobre una tabla de cedro rico en taninos de 2,54 cm x 15,24 cm (1 inch x 6 inch) con un espesor de película en seco de aproximadamente 2×10^{-3} s. Los recubrimientos de imprimación se dejaron secar durante la noche.

- 15 La tabla de cedro recubierta se dispuso a continuación en una cámara de humedad o baño de agua a 65 °C, con el lado recubierto para abajo hacia el agua a aproximadamente 7,62 cm (3 inches) de la superficie del agua. La tabla recubierta se dejó "al vapor" durante aproximadamente 48 horas para dejar que los taninos se filtraran a través de ella. La tabla recubierta se retiró después de la cámara de humedad o baño de agua, y después se leyeron los índices de amarillamiento y blanqueamiento (ASTM E313) de las porciones de imprimación.

Los resultados fueron:

Composición en la Imprimación	Índice de Amarillamiento Post Exposición
Ejemplo Comparativo	13,7
Ejemplo	12,3

20

Composición en la Imprimación	Índice de Blanqueamiento Post Exposición
Ejemplo Comparativo	33,3
Ejemplo	39,3

- 25 Se efectuó el procedimiento de adhesión en seco (Corte cruzado) ASTM Standard D3359 tanto sobre la imprimación que incluía la composición antimanchas según el Ejemplo Comparativo y la imprimación que incluía la composición antimanchas según el Ejemplo tras 24 horas de tiempo de secado sobre múltiples sustratos. Los resultados fueron:

Composición en la Imprimación	Aluminio	Acero galvanizado	Baldosa de cerámica esmaltada	Pintura alquídica envejecida
Ejemplo Comparativo	5B	2B	2B	5B
Ejemplo	5B	5B	5B	5B

Las calificaciones variaban de 0 a 5B en las que 5B es la mejor adhesión donde ninguna parte del recubrimiento de corte cruzado se elimina y 0 es la eliminación total o fallo adhesivo del recubrimiento de corte cruzado.

- 30 Las medidas de viscosidad mostraron que la imprimación que incluía la composición antimanchas según el Ejemplo aumentaba la respuesta de viscosidad comparada con la imprimación que incluía la composición antimanchas según

el Ejemplo Comparativo en cuanto que se requería un 25 % menos de espesante para conseguir viscosidades KU y ICI comparables.

5 Se han descrito una serie de realizaciones. No obstante, el experto en la materia entenderá que se pueden efectuar varias modificaciones. Asimismo, mientras que solamente ciertas combinaciones representativas de las formulaciones, procedimientos, o productos divulgados en el presente documento se describen específicamente, otras combinaciones de las etapas del procedimiento o combinaciones de elementos de una composición o producto se pretende que caigan dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Por tanto una combinación de etapas, elementos, o componentes puede estar explícitamente mencionada en el presente documento; sin embargo, todo el resto de combinaciones de etapas, elementos, y componentes está incluido, aún incluso si no se exponen explícitamente.

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa de recubrimiento antimanchas, que comprende:
 - 5 una dispersión acuosa que comprende un copolímero procedente de una polimerización en emulsión de una sola etapa de un monómero no iónico etilénicamente insaturado, más del 0 y menos del 1,5 % en peso de un monómero de ácido fuerte etilénicamente insaturado o una sal del mismo, y más del 1,5 % y menos del 3 % en peso de ácido metacrílico o una sal del mismo, en la que el monómero no iónico etilénicamente insaturado comprende además estireno.
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el monómero no iónico etilénicamente insaturado comprende un acrilato de alquilo.
- 10 3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el monómero no iónico etilénicamente insaturado comprende además acetato de vinilo.
4. La composición de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el monómero no iónico etilénicamente insaturado comprende además un monómero que tiene un grupo funcional pendiente.
- 15 5. La composición de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el grupo funcional pendiente comprende uno o más grupos funcionales de amino, silano, imidazol, acetoacetato, imidazolidiona diamina, urea y ureido.
6. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero comprende menos del 1,2 % en peso de un monómero de ácido fuerte etilénicamente insaturado o una sal del mismo.
7. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el monómero de ácido fuerte etilénicamente insaturado comprende un monómero que contiene fósforo.
- 20 8. La composición de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el monómero de ácido fuerte etilénicamente insaturado o una sal del mismo comprende (met)acrilato de fosfoetilo.
9. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además uno o más tensioactivos.
10. La composición de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el uno o más tensioactivos incluyen un fosfato de tristirilfenol.
- 25 11. La composición de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el uno o más tensioactivos incluyen un alcohol o un ácido carboxílico alcoxilado no iónico que tiene de 8 a 24 átomos de carbono.
12. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) de 0 °C a 45 °C.
- 30 13. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero procede de monómeros que consisten en un monómero no iónico etilénicamente insaturado, un monómero de ácido fuerte etilénicamente insaturado o una sal del mismo, y ácido metacrílico o una sal del mismo.
14. La composición de acuerdo con la reivindicación 13, en la que el copolímero tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) de 0 °C a 45° C.