

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 581 213**

51 Int. Cl.:

C09D 7/04 (2006.01)

C08K 5/15 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2008 E 08709787 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2115077**

54 Título: **Uso de derivados de dioxolano en sistemas de revestimiento y formulación de sistema de revestimiento**

30 Prioridad:

05.02.2007 FR 0700787

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

02.09.2016

73 Titular/es:

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

**Av. Maria Coelho Aguiar 215 Bloco B - 1[deg]
andar Parte 1 - Jardim Sao Luiz
Sao Paulo - SP, BR**

72 Inventor/es:

**DENILSON, JOSÉ VICENTIM;
PAULO, ROBERTO GARBELOTTO y
AIRES, IACOVONE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 581 213 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

Uso de derivados de dioxolano en sistemas de revestimiento y formulación de sistema de revestimiento

5 La presente invención se refiere al uso de derivados de dioxolano como agente de formación de película, como agente de coalescencia y/o como agente de retardo del secado en la formulación de sistemas de revestimiento tales como pinturas y barnices, en particular pinturas industriales, gráficas y arquitectónicas.

10 A continuación en el presente texto, por pinturas arquitectónicas se entiende pinturas a base de agua, y por pinturas industriales por ejemplo sobre muebles, automóvil en origen y retoques, aquellas a base de disolvente, únicamente por razones de simplificación de la exposición, sin que ello implique la más mínima limitación del alcance de la presente invención.

15 Las pinturas arquitectónicas son apreciadas por su calidad y su buen aspecto después de la aplicación, en términos de acabado, recubrimiento y durabilidad. Estas propiedades son el resultado de la calidad de los componentes de la pintura, tales como espesantes, pigmentos, agentes tensioactivos. En las pinturas arquitectónicas, como componentes importantes para una buena calidad, se pueden mencionar los agentes de coalescencia, que proporcionan una uniformidad de los contactos entre las partículas, que proporcionan a la película un buen aspecto con respecto al brillo y la durabilidad, como función de la resistencia a la abrasión. Del mismo modo, para asegurar una mejor aplicación, la pintura industrial debe tener un equilibrio en la composición del sistema de disolvente para que el tiempo de secado de la pintura sea apropiado, evitando la presencia de imperfecciones no deseadas en el acabado.

25 Ya se conocen ciertos intentos para mejorar la calidad de las pinturas, entre ellos:

La patente JP 62241977 describe la aplicación de disolventes derivados de glicerina como disolvente para tintas de pluma estilográfica que proporcionan una buena viscosidad, permitiendo en particular, obtener una escritura fina sin manchas.

30 La patente JP 62156983 describe la aplicación de disolventes derivados de la condensación de glicerina con un aldehído o acetona, sobre las superficies de materiales para impresión, para obtener una buena absorción de la pintura, e imágenes nítidas sin manchas.

35 La patente JP 62084171 describe el uso de disolventes derivados de la condensación de glicerina con aldehídos o cetonas en la fabricación de pinturas gráficas de secado más rápido y sin manchas.

La patente JP 01013080 se refiere al uso de disolventes de polioxialquileno como disolventes y emulgentes de pinturas.

40 La patente JP 06073318 menciona el uso de la mezcla de glicerol/acetona como disolvente en la fabricación de capaces de pintura.

45 Además, a partir del documento JP06313100 se conoce el uso de un disolvente que comprende 1,3-dioxolano en composiciones a base de policarbonato. Algunos dioxolanos, en particular insaturados, también se han descrito en los documentos JP04325539, JP2003-183569 y US3055766 como monómeros o intermediarios de monómeros que constituyen la película de pintura.

50 La presente invención se diferencia de la técnica anterior en el uso de acuerdo con la reivindicación 1 de derivados de dioxolanos de fórmula (I) como agentes de formación de película, es decir, como agentes de coalescencia, o agentes de retardo del secado en los sistemas o formulaciones de pinturas, en particular industriales, arquitectónicas o gráficas.

55 El término agente de formación de película se usa de manera genérica y designar cualquier aditivo que permita modificar la coalescencia de un sistema o el retardo del secado, por ejemplo.

Una ventaja importante reside en el hecho de que es posible mantener la calidad del sistema de pintura usando una cantidad menor de aditivos con respecto a las cantidades usadas para otros aditivos conocidos en el estado de la técnica.

60 A diferencia del estado de la técnica, la presente invención usa uno o varios derivados de dioxolano como agente de formación de película, es decir, tanto como agente de coalescencia que interviene como agente auxiliar de formación de películas en los sistemas de base acuosa, como agente de retardo del tiempo de secado en los sistemas a base de disolventes, en sistemas de revestimiento de sustratos, en particular en las pinturas usadas en los campos industriales, gráficos o arquitectónicos.

65

Por agente de formación de película se entiende al que, contenido en la formulación de un revestimiento, favorece la formación de la película durante la aplicación sobre un sustrato.

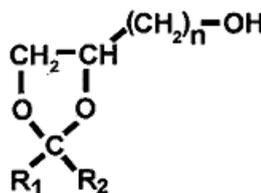
5 Como conoce el experto en la materia, la característica obtenida durante el tiempo de secado de una película retardada, es permitir una mejor presentación de la pintura y un acentuado del brillo de la pintura.

10 El experto en la materia también sabe que las sustancias coalescentes favorecen el contacto entre las partículas, facilitando y mejorando la formación de la película, permitiendo de este modo mejorar el aspecto y la durabilidad de la película aplicada, por ejemplo pintura o barniz. Estas mejoras están relacionadas y son una consecuencia de la disminución de la temperatura de transición vítrea y de la temperatura mínima de formación de la película (TMFF) generadas por el agente de coalescencia.

15 De acuerdo con la presente invención, por sustancias coalescentes se entiende las que se usa como agente plastificante que interviene como agente auxiliar en la formación de películas y, por sustancias de retardo las que modifican el tiempo de secado, seguido por la aplicación de formulaciones de revestimiento sobre sustratos.

Los derivados de dioxolano usados como agentes de formación de película de acuerdo con la presente invención son los de fórmula (I) que sigue a continuación:

FÓRMULA (I)



20 en la que: R_1 y R_2 idénticos o diferentes, representan hidrógeno, un grupo o radical elegido entre el grupo que comprende al menos los radicales alquilo, alquenoilo o fenilo, y n es un número entero igual a 1, 2, 3, 4 o 5.

25 En particular, R_1 y R_2 son radicales elegidos entre el grupo que comprende el radical metilo, etilo, n -propilo, isopropilo o isobutilo.

Preferentemente, n es igual a 1 o 2.

30 En un modo de realización preferente de la invención, el derivado de dioxolano de fórmula (I) de la presente invención es el 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol, también conocido con el nombre de solcetal. Este derivado es particularmente interesante como agente de coalescencia para formulación de revestimiento de base acuosa.

35 En otro modo de realización preferente de la invención, el derivado de dioxolano de fórmula (I) de la presente invención es el 2,2-diisobutil-1,3-dioxolano-4-metanol, también conocido con el acrónimo IIPG, del sinónimo 1-isobutil-isopropilidén glicerol. Este derivado es particularmente interesante como agente de retardo del tiempo de secado para la formulación de revestimiento a base de disolventes.

40 La presente invención también tiene como objeto formulaciones para sistema de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 6 que comprenden como agente de formación de película al menos un derivado de dioxolano de fórmula (I). Estas formulaciones pueden ser en particular de base acuosa o de base disolvente, no acuoso.

45 De acuerdo con la presente invención, las cantidades de derivado de dioxolano de la invención que se añaden en formulaciones de pinturas para obtener el efecto de mejora buscado son claramente inferiores a las cantidades usadas con otros aditivos conocidos. Por lo tanto, la cantidad usada con el compuesto de la invención puede ser igual a un 10 % de la cantidad usada con los aditivos de la técnica anterior, como por ejemplo acetato de etilglicol (AEG), acetato de butilglicol (ABG) y acetato de propilenglicol monometil éter (PMA), para un rendimiento equivalente. Además, se obtiene una mejor relación de coste/beneficio, resultando las formulaciones que buscan el derivado de dioxolano de la presente invención más económicas.

50 Como sistemas de revestimiento a base de disolventes adecuados para la invención y cuyas propiedades mejoran con la adición de un derivado de dioxolano, de acuerdo con la presente invención, se encuentran los sistemas a base de nitrocelulosa, poliéster, acetato butirato de celulosa (CAB), sistemas de poliuretano, epoxi, acrílicos, melanímicos, o fenólicos.

55 Entre los revestimientos arquitectónicos de base acuosa adecuados para la invención, se pueden mencionar los sistemas vinílicos, vinil-acrílicos, acrílicos puros y estireno acrílicos.

La cantidad de uno o varios derivados de dioxolano usada en una formulación de revestimiento está comprendida, de forma ventajosa, entre aproximadamente un 0,1 % y aproximadamente un 10 % en peso, con respecto al peso total de la pintura, más particularmente entre aproximadamente un 0,1 % y aproximadamente un 5 %. En el sistema arquitectónico, la cantidad de derivado de dioxolano añadida está comprendida entre un 0,1 % y un 5 % de la formulación de pintura.

Otras ventajas, detalles de la invención aparecerán de forma más clara a la vista de los ejemplos ilustrativos de realización de la presente invención proporcionados a continuación, sin representar por ello una limitación extinta de las que están contenidas en las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos

PINTURAS INDUSTRIALES

Se prepararon ocho formulaciones de acuerdo con la tabla I que sigue a continuación. Se trata de un barniz de poliuretano, usado por lo general como revestimiento para sustratos metálicos y de madera, que contiene un 65 % de una mezcla de isocianato + poliol, y un 35 % de un conjunto de disolventes. En la tabla, AEG se refiere a acetato de etilglicol, ABG se refiere a acetato de butilglicol y PMA se refiere a acetato de propilenglicol mono metil éter. El solcetal es el derivado de dioxolano usado.

TABLA I

COMPARACIÓN DE FORMULACIONES DEL ESTADO DE LA TÉCNICA (F1, F3, F5) CON FORMULACIONES DE ACUERDO CON LA PRESENTE INVENCION (F2, F4 Y F6)						
Disolventes (% m/m)	F1 AEG	F2 Solcetal	F3 PMA	F4 Solcetal	F5 ABG	F6 solcetal
Acetato de Etilo	9,1	10,6	20,8	19,4	9,8	9,6
Toluol	22,8	22,8	9,8	-	-	-
Acetato de Butilo	18,9	20,8	-	24,1	26,0	26,0
Xilol	6,5	6,5	13,0	14,3	19,5	19,5
AB 9	3,9	3,9	3,9	6,5	7,8	8,5
PMA	-	-	17,6	-	-	-
Acetato de Etilglicol	3,9	-	-	-	-	-
Acetato de Butilglicol	-	-	-	-	2	-
Solcetal		0,5		0,7	-	1,4
Disolventes totales	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0
Sólidos (isocianato + poliol) %	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0

El término AB9 se refiere a un compuesto de alquilbenzeno que comprende un sustituyente de aralquilo que comprende 9 átomos de carbono y comercializado por la compañía SHELL con la denominación IR9. Los compuestos Toluol y Xilol son hidrocarburos comercializados por la compañía PETROBRAS.

Los aspectos siguientes se sometieron a ensayo:

a - determinación del porcentaje de NCO libre en el tiempo

El experto en la materia conoce este ensayo y permite determinar si las funciones NCO reaccionan con las funciones OH del disolvente. Esta determinación se realiza con la técnica de retro-valoración, que consiste en añadir una cierta cantidad de amina en la pintura. Está amina reacciona con las funciones NCO para dar una función urea, la amina no transformada y dosificada por neutralización con un ácido (ácido clorhídrico). El % de NCO es igual a la cantidad diamina añadida disminuida por la cantidad dosificada de exceso de amina.

b - Tiempo de secado de la película sobre sustrato metálico:

Este ensayo permite evaluar el secado de un sistema, siendo presentados los resultados en función del tiempo. Estos resultados son:

- Secado sin polvo - Momento en el que la superficie no retiene polvo.
- Secado sin contacto - Momento en el que la superficie sometida al contacto ya no presenta adherencia.

- Secado manipulación - Momento en el que la superficie sometida a una presión superior al contacto ya no presenta deformaciones.

c - brillo:

5 El ensayo permite definir el grado en el que el acabado de la superficie se acerca a un ideal de brillo especular teórico, que se puede considerar como un espejo perfecto, basado sobre un valor arbitrario de 100.

d - resistencia mecánica y resistencia química:

10 Esta medida define el grado de resistencia de la superficie después del acabado a los movimientos de compresión, expresados en ciclos, usando en el ensayo de resistencia mecánica una masa a pulir y en el ensayo de resistencia química disolvente metil etil cetona (MEK).

15 e - adhesión por corte transversal, o por rayado:

20 Estos ensayos se realizan para verificar el anclaje entre las capas de película, y se realizan con un dispositivo de desplazamiento provisto de varias cuchillas de corte paralelas fijadas a un mango. Después del secado completo de las superficies, se realiza una serie de cortes con el fin de hacer intersecciones a 90°, formando una rejilla. A continuación, sobre las zonas rayadas, se aplica una cinta adhesiva y se tira rápidamente. Se comprueba si la cinta elimina los cuadrados de la superficie o revestimiento.

f - dureza de la película formada:

25 Esta medida se realiza usando un conjunto de lápices de grafito agrupados de acuerdo con una pobreza creciente de 8B (más blando) a 10H (más duro). La película formada se raya con este conjunto de lápices y se comprueba cual es la dureza del lápiz que raya la película.

g - flexibilidad mediante plegamiento sobre mandril cónico:

30 Este ensayo se realiza sobre un equipo denominado mandril cónico que comprende una palanca sobre toda la extensión de un cilindro cónico. En primer lugar, la muestra se une a un extremo del equipo, a continuación se pliega. Este ensayo permite evaluar el comportamiento del revestimiento en términos de flexibilidad.

35 h - viscosidad Brookfield de la formulación:

Este ensayo se realiza en un viscosímetro Brookfield LV DV II. La viscosidad es un parámetro importante tanto para la aplicación como para el almacenamiento del producto.

40 Los resultados de estos ensayos y medidas se indican e ilustran en las tablas que siguen a continuación y en las figuras adjuntas en las que:

Las figuras 1A a 1C representan el consumo de la función NCO por las funciones hidroxilo del disolvente para

45 o los sistemas F1/F2 (figura 1A)
o los sistemas F3/F4 (figura 1B), y
o los sistemas F5/F6 (figura 1C);

Las figuras 2A a 2C representan la evolución comparada de la viscosidad Brookfield de las formulaciones sometidas a ensayo de la tabla 1 para:

50 o los sistemas F1/F2 (figura 2A)
o los sistemas F3/F4 (figura 2B), y
o los sistemas F5/F6 (figura 2C).

55 La comparación de los tiempos de secado de los diferentes sistemas sometidos a ensayo se ilustran en las tablas 2A, 2B y 2C que siguen a continuación:

TABLA 2A

RESULTADOS DEL TIEMPO DE SECADO PARA EL SISTEMA AEG			
Fórmula	Polvo	Contacto	Manipulación
F1 - AEG	7 min	4 :20 horas	> 8 horas
F2 - solcetal	7 min	4 :20 horas	> 8 horas

TABLA 2B

RESULTADOS DEL TIEMPO DE SECADO PARA EL SISTEMA PMA			
Fórmula	Polvo	Contacto	Manipulación
F3 - PMA	6 min	4 :00 horas	> 8 horas
F4 - solcetal	6 min	4 :00 horas	> 8 horas

TABLA 2C

RESULTADOS DEL TIEMPO DE SECADO PARA EL SISTEMA ABG			
Fórmula	Polvo	Contacto	Manipulación
F5 - ABG	7 min	4 :30 horas	> 8 horas
F6 - solcetal	7 min	4 :30 horas	> 8 horas

5 Las tablas 3A, 3B y 3C recogen los resultados obtenidos para la medida del brillo de cada uno de los sistemas sometidos a ensayo.

TABLA 3A

RESULTADO DE LAS MEDIDAS DE BRILLO PARA EL SISTEMA AEG			
Fórmula	Ángulo		
	20°	60°	85°
F1 - AEG	77,9	92,5	96,4
F2 - solcetal	75,8	92,4	95,3

TABLA 3B

RESULTADO DE LAS MEDIDAS DE BRILLO PARA EL SISTEMA PMA			
Fórmula	Ángulo		
	20°	60°	85°
F3 - PMA	57,1	89,8	86,8
F4 - solcetal	62,5	90,8	93,0

10

TABLA 3C

RESULTADO DE LAS MEDIDAS DE BRILLO PARA EL SISTEMA ABG			
Fórmula	Ángulo		
	20°	60°	85°
F5 - ABG	72,1	89,4	88,0
F6 - solcetal	71,9	90,9	91,9

Las tablas 4A, 4B y 4C se refieren a los resultados de resistencia mecánica y química de las películas obtenidas con las formulaciones sometidas al ensayo.

15

TABLA 4A

RESULTADO DE LOS ENSAYOS DE RESISTENCIA MECÁNICA Y DE RESISTENCIA QUÍMICA PARA EL SISTEMA AEG		
Fórmula	Resistencia mecánica	Resistencia química
F1 - AEG	Similar	Similar
F2 - solcetal		

TABLA 4B

<u>RESULTADO DE LOS ENSAYOS DE RESISTENCIA MECÁNICA Y DE RESISTENCIA QUÍMICA PARA EL SISTEMA PMA</u>		
Fórmula	Resistencia mecánica	Resistencia química
F3 - PMA	Similar	Similar
F4 - solcetal		

TABLA 4C

<u>RESULTADO DE LOS ENSAYOS DE RESISTENCIA MECÁNICA Y DE RESISTENCIA QUÍMICA PARA EL SISTEMA ABG</u>		
Fórmula	Resistencia mecánica	Resistencia química
F5 - ABG	Similar	Similar
F6 - solcetal		

5 Las tablas 5A, 5B y 5C se refieren a los resultados del ensayo de adhesión mediante rallado de las fórmulas sometidas a ensayo.

TABLA 5A

<u>RESULTADO DE LA ADHESIÓN MEDIANTE RAYADO PARA EL SISTEMA AEG</u>	
Fórmula	Adhesión mediante rallado
F1 - AEG	Similar
F2 - solcetal	

10

TABLA 5B

<u>RESULTADO DE LA ADHESIÓN MEDIANTE RAYADO PARA EL SISTEMA PMA</u>	
Fórmula	Adhesión mediante rallado
F3 - PMA	Similar
F4 - solcetal	

TABLA 5C

<u>RESULTADO DE LA ADHESIÓN MEDIANTE RAYADO PARA EL SISTEMA ABG</u>	
Fórmula	Adhesión mediante rallado
F5 - ABG	Similar
F6 - solcetal	

15 Las tablas 6A, 6B y 6C mencionan los resultados de la duración de la película obtenidos para las formulaciones sometidas a ensayo.

TABLA 6A

RESULTADOS DE LA DUREZA DE LA PELÍCULA PARA EL SISTEMA AEG		
Fórmula	F1 - AEG	F2 - solcetal
Resistencia hasta el Rayado	3B	3B
	2B	2B

TABLA 6B

RESULTADOS DE LA DUREZA DE LA PELÍCULA PARA EL SISTEMA PMA		
Fórmula	F3 - PMA	F4 - solcetal
Resistencia hasta el Rayado	3B	3B
	2B	2B

5

TABLA 6C

RESULTADOS DE LA DUREZA DE LA PELÍCULA PARA EL SISTEMA ABG		
Fórmula	F5 - ABG	F6 - solcetal
Resistencia hasta el Rayado	3B	3B
	2B	2B

Las tablas 7A, 7B y 7C presentan los resultados del ensayo de flexibilidad mediante plegamiento para las formulaciones sometidas a ensayo.

10

TABLA 7A

RESULTADOS DE FLEXIBILIDAD MEDIANTE PLEGAMIENTO PARA EL SISTEMA AEG	
Fórmula	Flexibilidad
F1 - AEG	Similar
F2 - solcetal	

TABLA 7B

RESULTADOS DE FLEXIBILIDAD MEDIANTE PLEGAMIENTO PARA EL SISTEMA PMA	
Fórmula	Flexibilidad
F3 - PMA	Similar
F4 - solcetal	

TABLA 7C

RESULTADOS DE FLEXIBILIDAD MEDIANTE PLEGAMIENTO PARA EL SISTEMA ABG	
Fórmula	Flexibilidad
F5 - ABG	Similar
F6 - solcetal	

15

Los resultados anteriores muestran claramente que las fórmulas de acuerdo con la presente invención que contienen cantidades menos importantes de aditivos de formación de película (solcetal) con respecto a un disolvente principal en las fórmulas del estado de la técnica, presentan rendimientos y propiedades equivalentes con respecto a diversos aspectos sometidos a ensayo, en particular cuando los disolventes del estado de la técnica son AEG, PMA y ABG.

20

PINTURAS ARQUITECTÓNICAS

25

Esta sección de ejemplos tiene como objetivo comparar, en las pinturas arquitectónicas, el uso de los agentes coalescentes TEXANOL (monobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, CAS n.º 25265-77-4) comercializado por la compañía Eastman Chemical Company), conocido en el estado de la técnica, y IIPG (CAS n.º 5694-81-5), de acuerdo con la presente invención.

Las secciones que siguen a continuación ilustran:

- 5 a) Tres sistemas de resinas, comúnmente comercializadas en el mercado de pinturas - base acrílica pura, estireno acrílico o vinilo acrílico - y sus métodos respectivos de polimerización. Estos métodos de polimerización, así como el material usado a este efecto, son habituales, conocidos por el experto en la materia. Un conjunto de equipos apropiados está formado por esencialmente por un reactor de polimerización, equipado con un sistema de calentamiento / refrigeración y controles respectivos, un condensador, un depósito para las diferentes materias primas y los dosificadores respectivos, bombas, y un sistema de inertización.
- 10 b) Dado que las bases de pinturas que contienen agentes coalescentes son productos que existen en el mercado, se proponen tres bases de pintura, que contienen los sistemas mencionados anteriormente, en dos series. En una primera serie, cada uno de los sistemas de resina recibe la adición de un 2 % en peso de agente coalescente TEXANOL, y en una segunda serie, cada uno de los tres sistemas de resina recibe la adición de un 2 % en peso de agente coalescente IIPG.
- 15 c) Se realizan ensayos comparativos de cada una de estas 6 bases de pinturas que han recibido la adición de agente coalescente: estabilidad de pH, estabilidad de viscosidad, variación de TMFF en función de la concentración de los agentes coalescentes.
- 20 d) Una serie de tres formulaciones de pinturas arquitectónicas, elegidas entre las bases mencionadas anteriormente, que contiene la adición de un 2 % en peso de TEXANOL - como productos del estado de la técnica, y para permitir una comparación, otra serie de transformaciones de pinturas arquitectónicas que contienen la adición de un 2 % en peso de IIPG - como productos formulados de acuerdo con las enseñanzas de la presente invención.
- 25 e) Se realizan ensayos comparativos de las 6 formulaciones: estabilidad de pH, estabilidad de la viscosidad, resistencia a la abrasión y variación del brillo.

Tabla II

FORMULACIÓN DE SISTEMA DE RESINA BASE DE ACRÍLICO PURO	
COMPONENTE	% EN PESO
<i>Acción: CARGA</i>	
Agua	14,56
Sal de amonio de etoxilato de nonilfenol sulfatado CAS n.º 68649-55-8 (1)	0,66
Aliloxi hidroxipropil sulfonato sódico - CAS n.º 52556-42-0 (2)	0,41
<i>Acción: MEZCLA PREVIA - 45 MIN - 180 RPM</i>	
Sal de amonio de etoxilato de nonilfenol sulfatado - CAS n.º 68649-55-8 (1)	3,31
Aliloxi hidroxipropil sulfonato sódico - CAS n.º 52556-42-0 (2)	0,35
Ácido acrílico - CAS n.º 79-10-7	0,98
Acrilato de n-butilo - CAS n.º 141-32-2	22,11
Metacrilato de metilo - CAS n.º 80-62-6	25,95
Agua	17,58
<i>Acción: 1ª ADICIÓN DE CATALIZADOR</i>	
Agua	11,16
Persulfato de amonio - CAS n.º 7727-54-0	0,36
<i>Acción: 2ª ADICIÓN DE CATALIZADOR</i>	
Agua	0,48
Persulfato de amonio - CAS n.º 7727-54-0	0,10
<i>Acción: AJUSTE DEL pH</i>	
Hidróxido de amonio 25 % - CAS n.º 1336-21-6	0,98
Agua	0,98

Se procede a la polimerización siguiente:

1. Colocar los reactivos de la carga en el reactor.
2. Proceder a la agitación del reactor, bajo inertización, después de la puesta en servicio del condensador.
- 5 3. Calentar a una temperatura apropiada, por ejemplo 80 °C.
4. Añadir los monómeros al mismo tiempo que el agua y los tensioactivos, para obtener la emulsión previa (mezcla previa)
5. Añadir el catalizador 1 lentamente
6. Añadir el catalizador 2 lentamente
- 10 7. Por último, ajustar el pH entre 8,7 y 9,2.

En las Figuras, con las referencias SR1 y SR2, se indican los sistemas de resina denominada en el presente documento acrílico puro de acuerdo con la Tabla II mencionada anteriormente, que contiene respectivamente un 2 % en peso de Texanol, y un 2 % en peso de IIPG.

15

TABLA III

FORMULACIÓN DE SISTEMA DE RESINA BASE DE ESTIRENO-ACRÍLICO	
COMPONENTE	% EN PESO
<i>Acción: CARGA</i>	
Agua	32,10
Sal de amonio de etoxilato de nonilfenol sulfatado CAS n.º 68649-55-8 (1)	0,64
Aliloxi hidroxipropil sulfonato sódico - CAS n.º 52556-42-0 (2)	0,14
Polioxietilen (9) nonilfenil éter, ramificado CAS 68412-54-4 (3)	0,44
TDDM (terc-dodecil mercaptano) CAS n.º 25103-58-6	0,21
Agua	0,10
Ácido acético - CAS n.º 64-19-7	0,02
Agua	9,42
<i>Acción: MEZCLA PREVIA - 45 MIN - 180 RPM</i>	
Sal de amonio de etoxilato de nonilfenol sulfatado CAS n.º 68649-55-8 (1)	1,68
Polioxietilen (9) nonilfenil éter, ramificado CAS 68412-54-4 (3)	0,71
Acilamida - CAS n.º 79-06-1	1,413z
Agua	0,79
Persulfato de amonio - CAS n.º 7727-54-0	0,31
Agua	2,62
Ácido metacrílico - CAS n.º 79-41-4	1,47
Acilato de n-butilo - CAS n.º 141-32-2	23,33
Estireno - CAS n.º 100-42-5	21,76
<i>Acción: adición de solución catalítica</i>	
Persulfato de amonio - CAS n.º 7727-54-0	0,79
Agua	0,18
<i>Acción: Ajuste del pH</i>	
Hidróxido de amonio 25 % - CAS n.º 1336-21-6	0,94
Agua	0,94

MÉTODO DE POLIMERIZACIÓN

- 20 1. Colocar los reactivos de la carga en el reactor.
2. Proceder a la agitación del reactor, bajo inertización, después de la puesta en servicio del condensador.
3. Calentar a una temperatura apropiada, por ejemplo 80 °C.

4. Añadir los monómeros al mismo tiempo que el agua y los tensioactivos, para obtener la emulsión previa (mezcla previa)
5. Añadir la solución catalítica lentamente
6. Por último, ajustar el pH entre 8,5 y 9.

En las Figuras, con las referencias SR3 y SR4, se indican los sistemas de resina de estireno acrílica de acuerdo con la Tabla III mencionada anteriormente, que contiene respectivamente un 2 % en peso de Texanol, y un 2 % en peso de IIPG.

TABLA IV

FORMULACIÓN DE SISTEMA DE RESINA BASE DE VINILO ACRÍLICO	
COMPONENTE	% EN PESO
<i>Acción: CARGA</i>	
Agua	32,29
Sal de amonio de etoxilato de nonilfenol sulfatado CAS n.º 68649-55-8 (1)	3,52
Aliloxi hidroxipropil sulfonato sódico - CAS n.º 52556-42-0 (2)	1,30
Polioxietilen (9) nonilfenil éter, ramificado CAS 68412-54-4 (3)	1,15
Acetato sódico (anhidro CAS n.º 127-09-3)	0,15
Persulfato de amonio - CAS n.º 7727-54-0	0,06
Bicarbonato sódico - CAS n.º 144-55-8	0,09
<i>Acción: Adición de monómeros</i>	
Acetato de vinilo - CAS n.º 108-05-4	36,50
Acrilato de butilo - CAS n.º 141-32-2	15,64
<i>Acción: adición de solución catalítica</i>	
Agua	6,92
Bicarbonato sódico - CAS n.º 144-55-8	0,09
Persulfato de amonio - CAS n.º 7727-54-0	0,22
<i>Acción: adición de solución de oxirreducción</i>	
Agua	1,44
Hidroperóxido de terc-butilo al 70 % - CAS n.º 75-91-2 (4)	0,04
<i>Acción: adición de solución de oxirreducción</i>	
Agua	00,58
Formaldehído sulfoxilato sódico al 99 % - CAS n.º 149-44-0 (5)	0,02

MÉTODO DE POLIMERIZACIÓN

1. Colocar los reactivos de la carga en el reactor.
2. Proceder a la agitación del reactor, bajo inertización, después de la puesta en servicio del condensador.
3. Calentar a una temperatura apropiada, por ejemplo 80 °C.
4. Añadir los monómeros
5. Añadir la solución catalítica lentamente
6. Añadir la solución de oxirreducción.

En las Figuras, con las referencias SR5 y SR6, se indican los sistemas de resina vinil acrílica de acuerdo con la Tabla III mencionada anteriormente, que contiene respectivamente un 2 % en peso de Texanol, y un 2 % en peso de IIPG.

TABLA V

BASE DE FORMULACIÓN DE PINTURA DE PVC SEMI-BRILLANTE (Contenido en Volumen de Pigmento) = 26		
COMPONENTE	FUNCIÓN	% EN MASA
Agua	Disolvente	26,90
Hexametáfosfato sódico CAS n.º 10124-56-8	Dispersante iónico	0,10
Poliacrilato de bajo peso molecular neutralizado (6) CAS n.º 9003-04-7	Dispersante polielectrolítico	0,20
Polioxietileno (9) nonilfenil éter, ramificado CAS 68412-54-4 (3)	Humectante	0,20
Parafina pesada desgrasada por disolvente, Destilado de petróleo CAS n.º 64742-65-0 (7)	Antiespumante	0,20
Dióxido de titanio CAS n.º 13463-67-7	Pigmento	14,00
Carbonato cálcico precipitado CAS n.º 471-34-1	Carga	3,00
Carbonato cálcico natural CAS n.º 1317-65-3	Carga	7,00
Agalmatolita CAS n.º 12284-46-7	Carga	1,00
Hidróxido de amonio CAS n.º 1336-21-6	Alcalinizante	0,20
1,2-benziso-3-tiazolinona CAS n.º 2634-33-5 (8)	Biocida	0,10
Óxido de polietileno uretano hidrofóbicamente modificado, no iónico (9)	Espesante de bajo cizallamiento	1,70
Emulsión de espesamiento aniónica hidrofóbicamente modificada (10)	Espesante de alto cizallamiento	0,40

5 En las Figuras, con las referencias F1 y F2, se indican lo que son formulaciones de pinturas que contienen una proporción de 45/55 en peso del sistema de resina acrílica pura de acuerdo con la Tabla II mencionada anteriormente, y de la base de formulación de Pintura semi brillante de acuerdo con la Tabla V mencionada anteriormente, que contiene respectivamente una adición de un 2 % en peso de Texanol, y una adición de un 2 % en peso de IIPG.

10 Del mismo modo, con las referencias F3 y F4, se indicaron que son formulaciones de pinturas que contienen una proporción de 45/55 en peso del sistema de resina de estireno acrílica de acuerdo con la Tabla III mencionada anteriormente, y de la base de formulación de Pintura semi brillante de acuerdo con la Tabla V mencionada anteriormente, que contiene respectivamente una adición de un 2 % en peso de Texanol, y una adición de un 2 % en peso de IIPG.

15 TABLA VI

BASE DE FORMULACIÓN DE PINTURA DE PVC MATE (Contenido en Volumen de Pigmento) = 61		
COMPONENTE	FUNCIÓN	% EN MASA
Agua	Disolvente	38,95
Hexametáfosfato sódico CAS n.º 10124-56-8	Dispersante iónico	0,05
Poliacrilato de bajo peso molecular neutralizado (6) CAS n.º 9003-04-7	Dispersante polielectrolítico	0,40
Polioxietileno (9) nonilfenil éter, ramificado CAS 68412-54-4 (3)	Humectante	0,10
Nitrito sódico CAS n.º 7632-00-0	Anticorrosivo	0,05
Parafina pesada desgrasada por disolvente, Destilado de petróleo CAS n.º 64742-65-0 (7) Rhodolina 681F	Antiespumante	0,20
Hidroxietilcelulosa CAS n.º 9004-62-0	Espesante celulósico	0,30
Dióxido de titanio CAS n.º 13463-67-7	Pigmento	10,00
Carbonato cálcico precipitado CAS n.º 471-34-1	Carga	6,00
Carbonato cálcico natural CAS n.º 1317-65-3	Carga	14,00

BASE DE FORMULACIÓN DE PINTURA DE PVC MATE (Contenido en Volumen de Pigmento) = 61		
COMPONENTE	FUNCIÓN	% EN MASA
Agalmatolita CAS n.º 12284-46-7	Carga	10,00
Hidróxido de amonio CAS n.º 1336-21-6	Alcalinizante	0,20
1,2-benziso-3-tiazolinona CAS n.º 2634-33-5 (8)	Biocida	0,10
Óxido de polietileno uretano hidrofóbicamente modificado, no iónico (9)	Espesante de bajo cizallamiento	1,70
Emulsión de espesamiento aniónica hidrofóbicamente modificada (10)	Espesante de alto cizallamiento	0,40

(1) ABEX EP110 – tensioactivo aniónico - comercializado por la compañía Rhodia Poliamida e Especialidades, Brasil.
(2) SIPOMER COPS 1 - estabilizante - comercializado por la compañía Rhodia Poliamida e Especialidades, Brasil.
(3) IGEPAL CO-630 – tensioactivo no iónico - comercializado por la compañía Rhodia Poliamida e Especialidades, Brasil.;
(4) TRIGONOX AW 70 - catalizador - comercializado por la compañía Akzo Nobel.
(5) LUREDOX RC 99 % - catalizador - comercializado por la compañía BASF.
(6) Rhodoline 211 - polielectrolito dispersante, comercializado por la compañía Rhodia North America, USA
(7) RHODOLINE 681F - antiespumante, comercializado por la compañía Rhodia North America, USA.
(8) PROXEL GLX - Biocida, comercializado por la compañía Avecia Group Pic.
(9) Acrysol RM-5000 - aditivo reológico, comercializado por la compañía Rohm y Haas.
(10) Acrysol™ TT 935 - aditivo reológico, comercializado por la compañía Rohm y Haas.

En las Figuras, con las referencias F5 y F6, se indican lo que son formulaciones de pinturas que contienen una proporción de 18/82 el peso del sistema de resina vinil acrílica de acuerdo con la Tabla IV mencionada anteriormente, y de la base de formulación de Pintura mate de acuerdo con la Tabla VI mencionada anteriormente que contiene respectivamente una adición de un 2 % en peso de Texanol, y una adición de un 2 % en peso de IIPG.

A continuación se procederá a la descripción de los métodos analíticos usados para someter a ensayo los sistemas de resina y las pinturas descritas anteriormente.

Método para evaluación de la resistencia a la abrasión

1. Sobre una placa de vidrio de 20 x 50 cm fijar una placa de ensayo Leneta P 121-10N (comercializada por la compañía The Leneta Company, USA), después de limpieza del vidrio con una toallita humedecida en alcohol;
2. Limpiar la placa de ensayo con una toallita humedecida en alcohol;
3. Colocar un extensor (película de 175 µm de espesor) en el centro de la placa Leneta sobre la parte superior de la placa de ensayo;
4. Colocar la muestra de referencia desde la izquierda hasta el centro del extensor;
5. Colocar la muestra a evaluar en la parte derecha de la placa de ensayo.
6. Tirar manualmente del extensor con una velocidad de 3 a 5 segundos hasta alcanzar la parte inferior de la placa de ensayo. Este método se deberá repetir tres veces para cada muestra de ensayo;
7. Dejar secar la muestra de ensayo aplicada en medio climatizado (temp. 22 ± 2 °C y humedad relativa de un 55 ± 5 %) durante 7 días;
8. Una vez que escurrido este periodo de tiempo, fijar la placa de ensayo para evaluar en el interior de la bandeja, sobre la placa de vidrio del aparato GAT (Gardner Abrasion Tester - fabricado de acuerdo con la norma ASTM D-2486), con la parte de vidrio decapado girado hacia la parte alta;
9. Pesar 10 g de pasta abrasiva (preparada de acuerdo con la norma NBR 14940) sobre el cepillo de colocar el cepillo en el aparato. Añadir 10 ml de agua desionizada sobre la extensión de la placa de ensayo y comenzar la operación de cebado, después de haber puesto hacer un contador de ciclos y conectar el aparato;
10. Un ciclo consiste en cada ida y vuelta del cepillo y el desgaste de la pintura se observa cuando el cepillo retira toda la pintura aplicada, de una extensión a la otra, dejando aparecer totalmente el fondo negro de la placa Leneta sobre una línea continua;
11. A cada 400 ciclos el equipo se detiene automáticamente. Retirar entonces el cepillo, sin lavarlo. Aplicar aún 10 g de pasta abrasiva y 10 ml de agua desionizada sobre la trayectoria del cepillo;

Este método se deberá realizar hasta el final del ensayo. El recuento de los ciclos se deberá detener desde que se observe el primer signo de unión entre los desgastes de la pintura analizada.

Método de evaluación de la TMFF (temperatura mínima de formación de película)

ES 2 581 213 T3

Equipo usado: aparato Rhopoint MFFT - Bar .60, con 6 intervalos de temperatura entre -5 °C y +60 °C. La evaluación se realiza de acuerdo con la norma ASTM D-2354 65T.

1. Levantar la tapa de vidrio que recubre la paca de calentamiento del aparato;
- 5 2. Colocar sobre la placa de calentamiento una capa uniforme de propilenglicol, con la ayuda de un pincel;
3. Cortar un trozo de papel de aluminio, colocarlo sobre la placa de calentamiento con la capa de propilenglicol, alisando bien para darle un aspecto uniforme y para que se adhiera bien sobre la placa;
4. Limpiar la superficie del papel de aluminio con un papel embebido en etanol, después secarlo;
- 10 5. Bajar la tapa, conectar el aparato y regular la temperatura en el intervalo apropiado, abriendo la válvula de agua para controlar la temperatura;
6. Después de la estabilización de la temperatura, aplicar nitrógeno a un caudal de número 4 litros por minuto a una presión de 400 kPa, para retirar la unidad de la superficie de la placa;
7. Levantar la tapa y aplicar, con la ayuda de un extenso para película de 75 µm por 1,5 cm de longitud, al menos tres capas paralelas de la muestra de ensayo para analizar;
- 15 8. Cerrar la tapa y, con el nitrógeno conectado, espera el secado completo de la dispersión;
9. Después del secado, verificar con la ayuda de una espátula el pase desde el punto en la que es frágil a aquel en la que es flexible y continua;
9. Desplazar la regla de guía del aparato hasta este punto y comprobar sobre la escala del equipo una temperatura correspondiente, en °C.
- 20 10. Repetir esta operación sobre las otras capas aplicadas y tomar la media aritmética.

Método de evaluación de la estabilidad

1. Homogeneizar la muestra de ensayo con la ayuda de una espátula;
- 25 2. Añadir la muestra de ensayo a evaluar hasta llenar aproximadamente un 90 % de un frasco de 250 ml;
3. Colocar una película de plástico sobre la boca del frasco y cerrar con la tapa para evitar el escape de vapores;
4. Guardar el frasco en el horno a 60 °C durante 1 mes;
5. Cada 7 días, respirar el frasco del horno, esperar la estabilización a la temperatura ambiente y comprobar las alteraciones en las propiedades:
- 30
 - color y olor;
 - separación de fases, formación del líquido superficial y/o decantación
 - si no hay separación de fases, medir la viscosidad y el pH.

Método para medir el pH

1. Con el aparato para medir el pH conectado y calibrado, insertar el electrodo del medidor de pH directamente sobre la muestra de ensayo.
2. Esperar la estabilización del equipo durante 1 minuto.
- 40 3. Realizar la lectura del pH.

Método para medir la viscosidad Brookfield

Equipo: viscosímetro Brookfield

- 45 1. Dejar una muestra de ensayo de aproximadamente 400 ml en un baño termostático a 25 °C, durante 2 horas. Una vez que este tiempo ha pasado, homogeneizar la muestra de ensayo con la ayuda de una varilla de vidrio y comprobar con un termómetro si la muestra de ensayo está a 25 °C;
2. Transferir la muestra de ensayo a un Becker de 600 ml hasta la marca de 400 ml.
- 50 3. Seleccionar la barra apropiada para la lectura de la viscosidad, de modo que la lectura mostrada sobre el frontal de datos y lectura del aparato se sitúe entre un 20 % y un 80 %
4. Fijar la barra sobre el aparato y centrarla en el frasco, ajustar la altura de inmersión con la marca de la barra;
5. Realizar la lectura durante un minuto.

55 El valor de la viscosidad se expresa en centipoises (cPs).

Método para medir la viscosidad Krebs

Equipo usado: viscosímetro Stormer

- 60 1. Dejar una muestra de ensayo en un baño termostático a 25 °C, durante 2 horas.
2. Una vez que este tiempo ha pasado, homogeneizar la muestra de ensayo con la ayuda de una varilla de vidrio y comprobar si está a 25 °C.
3. Colocar la muestra de ensayo en el viscosímetro e insertar la barra que va a realizar la medida hasta la marca que existe sobre la barra, bajando la palanca del aparato.
- 65

4. En cuanto la palanca se baja, el equipo comienza a realizar la medida que debe durar 1 minuto, marcada con el cronómetro.

Método para medir el brillo

5 Equipo usado - Brillómetro Micro - TRI - gloss Gardner. Método de acuerdo con las normas ASTM D 523 y ASTM D2457.

- 10 1. Sobre una placa de vidrio de 20 x 50 cm fijar una placa de ensayo Leneta P 121-10N (comercializada por la compañía The Leneta Company, USA), después de limpieza del vidrio con una toallita humedecida en alcohol;
2. Limpiar la placa de ensayo con una toallita humedecida en alcohol;
3. Colocar un extensor (película de 175 µm de espesor) en el centro de la placa Leneta sobre la parte superior de la placa de ensayo;
4. Colocar la pintura en el extenso que la de izquierda a derecha;
- 15 5. Tirar manualmente del extensor con una velocidad de 3 a 5 segundos hasta alcanzar la parte inferior de la placa de ensayo;
6. Dejar secar la muestra de ensayo aplicada en medio climatizado (temp. 22 ± 2 °C y humedad relativa de un 55 ± 5 %) durante 7 días;
7. Conectar el aparato de brillo, regular el ángulo a 60°, y ajustar para hacer veinte lecturas;
- 20 8. Realizar las medidas en diversos puntos de la película para que la media final sea un valor fiable;
9. Considerar el valor del brillo como la media de las medidas.

FIGURAS:

25 Las Figuras incluyen las informaciones siguientes:

- FIG. 3A - Resina acrílica pura - Estabilidad del pH
- FIG. 3B - Resina acrílica pura - Estabilidad de la viscosidad Brookfield
- FIG. 3C - Resina acrílica pura - Variación de TMFF en función de la concentración de agentes coalescentes
- 30 - FIG. 4A - Resina de estireno acrílica - Estabilidad del pH
- FIG. 4B - Resina de estireno acrílica - Estabilidad de la viscosidad Brookfield
- FIG. 4C - Resina de estireno acrílica - Variación de TMFF en función de la concentración de agentes coalescentes
- FIG. 5A - Resina vinil acrílica - Estabilidad del pH
- 35 - FIG. 5B - Resina vinil acrílica - Estabilidad de la viscosidad Brookfield
- FIG. 5C - Resina vinil acrílica - Variación de TMFF en función de la concentración de agentes coalescentes
- FIG. 6A - Pintura acrílica pura - Estabilidad del pH
- FIG. 6B - Pintura acrílica pura - Estabilidad de la viscosidad Krebs
- FIG. 6C - Pintura acrílica pura - Resistencia a la abrasión (ciclos)
- 40 - FIG. 6D - Pintura acrílica pura - Variación del brillo a 60 °C
- FIG. 7A - Pintura de estireno acrílica Estabilidad del pH
- FIG. 7B - Pintura de estireno acrílica - Estabilidad de la viscosidad Krebs (KU)
- FIG. 7C - Pintura de estireno acrílica - Resistencia a la abrasión (ciclos)
- FIG. 7D - Pintura de estireno acrílica - Variación del brillo a 60 °C
- 45 - FIG. 8A - Pintura vinil acrílica - Estabilidad del pH
- FIG. 8B - Pintura vinil acrílica - Estabilidad de la viscosidad Krebs
- FIG. 8C - Pintura vinil acrílica - Resistencia a la abrasión (ciclos)
- FIG. 8D - Pintura vinil acrílica - Variación del brillo a 60 °C

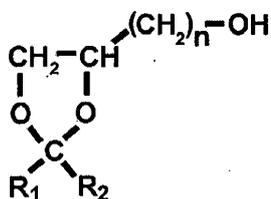
50 CONCLUSIONES

Tanto en los sistemas de resinas, en los que se añadieron los agentes de coalescencia que comparan un agente conocido del estado de la técnica, con un agente de acuerdo con el objeto de la presente invención, como en las formulaciones de pinturas que contienen estos sistemas de resinas, y cantidades adicionales de estos agentes coalescentes, se encuentra que los derivados de dioxolano de acuerdo con la presente invención presentan propiedades equivalentes y totalmente compatibles con su uso como agente coalescente en pinturas arquitectónicas.

60 Se entiende que, con la ayuda de las informaciones y los ejemplos proporcionados en el presente documento, el experto en la materia puede realizar variaciones de la presente invención que no están previstas ni reivindicadas de forma expresa, pero que, a pesar de la forma diferente, desempeñan una función similar para conseguir resultados del mismo orden de magnitud, estando por lo tanto comprendidas en el contexto de la protección indicada en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Uso como agente de formación de película en sistemas de pinturas para revestimiento de derivados de dioxolano caracterizado por que el derivado de dioxolano es de acuerdo con la fórmula I siguiente:



en la que R_1 y R_2 idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo o radical elegido entre el grupo que comprende los radicales alquilo, alquenoilo, fenilo, y n es un número entero igual a 1, 2, 3, 4 o 5.

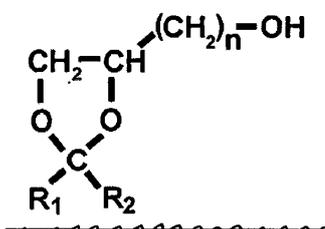
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que R_1 y R_2 son radicales metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o isobutilo.

3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que n es igual a 1 o 2.

4. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el derivado de dioxolano es el 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol.

5. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el derivado de dioxolano es el 2,2-diisobutilo-1,3-dioxolano-4-metanol.

6. Formulación para sistema de revestimiento caracterizada por que comprende como agente de formación de película al menos un derivado de dioxolano, por que el derivado de dioxolano es de acuerdo con la fórmula (I) siguiente:



en la que R_1 y R_2 idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo o radical elegido entre el grupo que comprende los radicales alquilo, alquenoilo, fenilo, y n es un número entero igual a 1, 2, 3, 4 o 5 y por que dicha formulación es a base de nitrocelulosa, poliéster, de acetato butirato de celulosa (CAB), de un sistema de poliuretano, de epoxi, de acrílico, melamínico, o fenólico.

7. Formulación de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizada por que R_1 y R_2 son radicales metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o isobutilo.

8. Formulación de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, caracterizada por que n es igual a 1 o 2.

9. Formulación de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizada por que el derivado de dioxolano es el 2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-metanol.

10. Formulación de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizada por que el derivado de dioxolano es el 2,2-diisobutil-1,3-dioxolano-4-metanol.

11 Formulación de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 10, caracterizada por que es de base acuosa.

12. Formulación de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 10, caracterizada por que es de base de disolvente.

FIG 1A

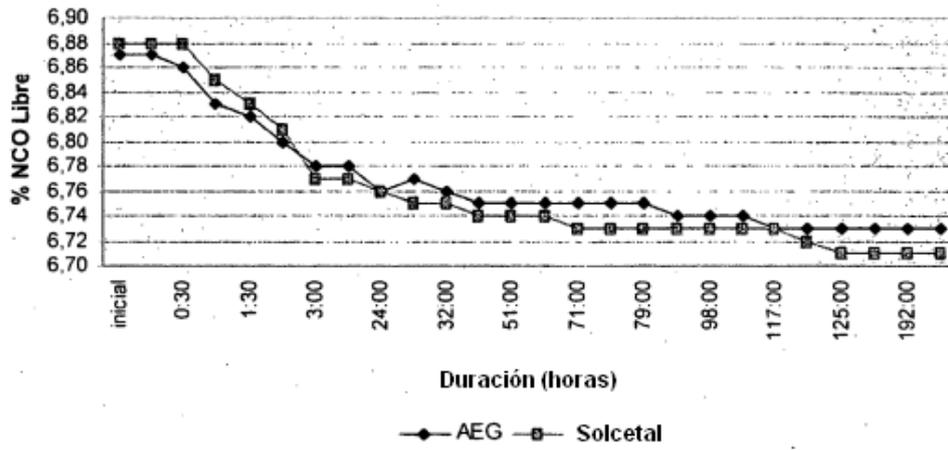


FIG 1B

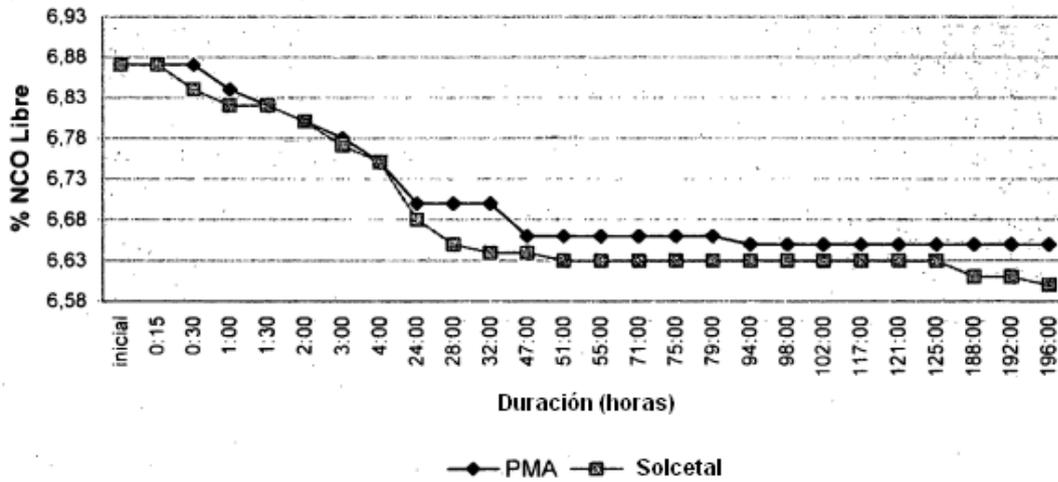


FIG 1C

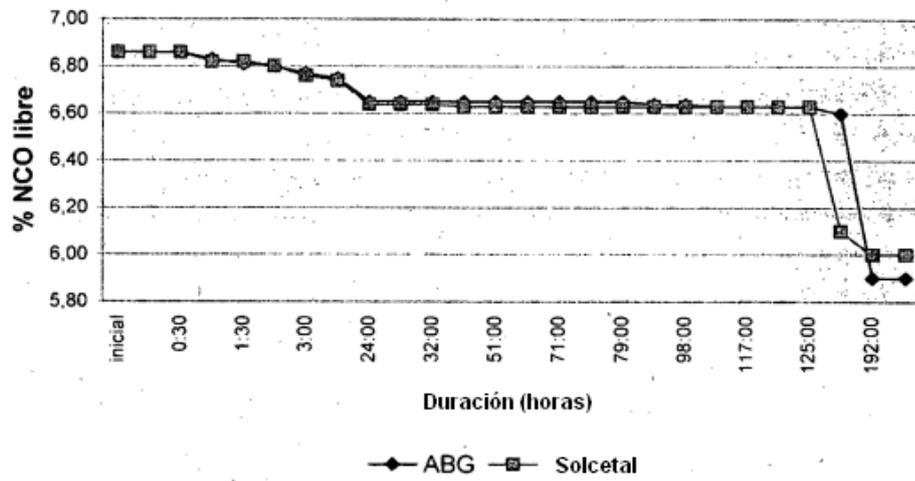


FIG 2A

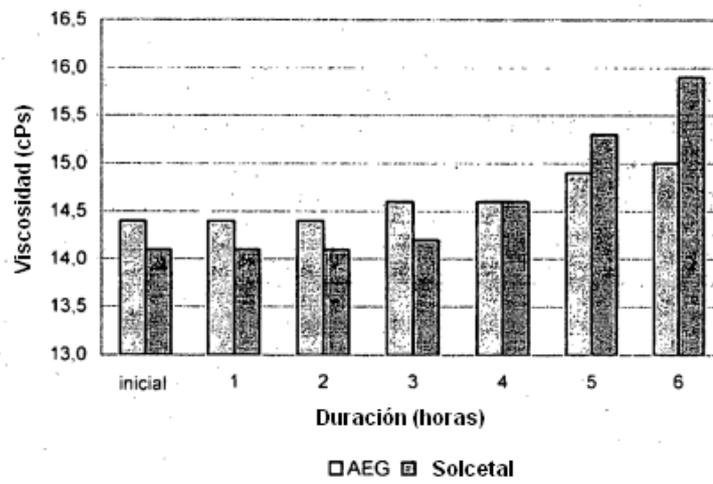


FIG 2B

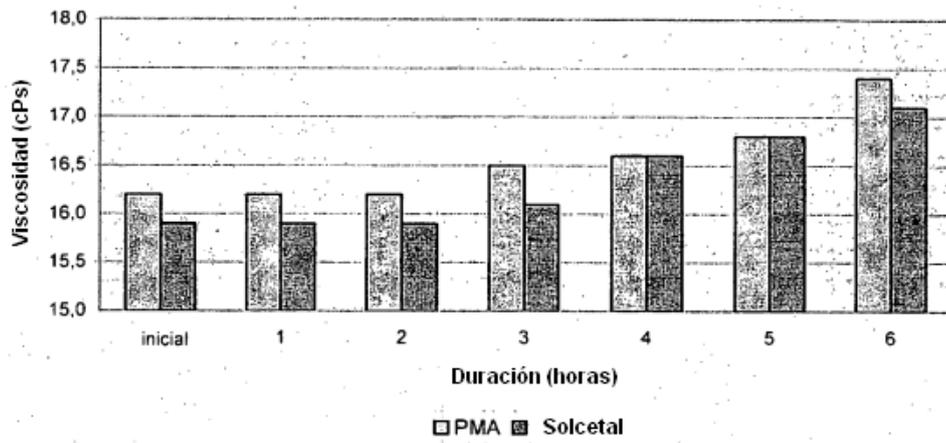


FIG 2C

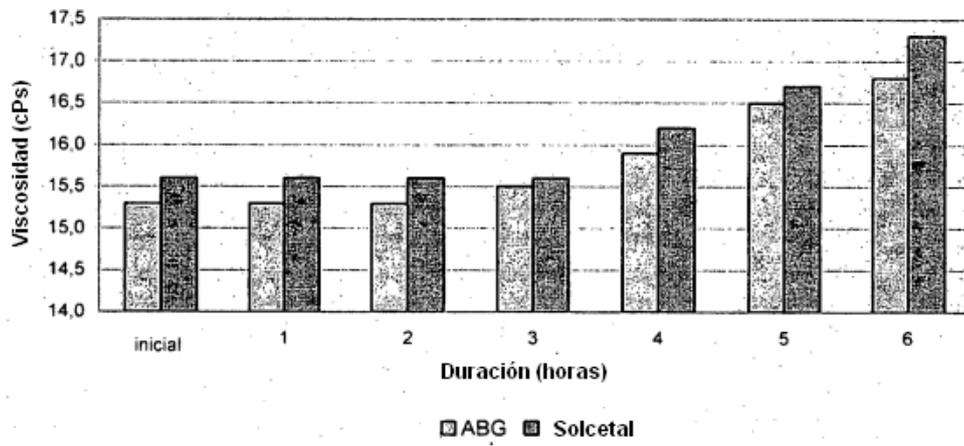


FIG 3A

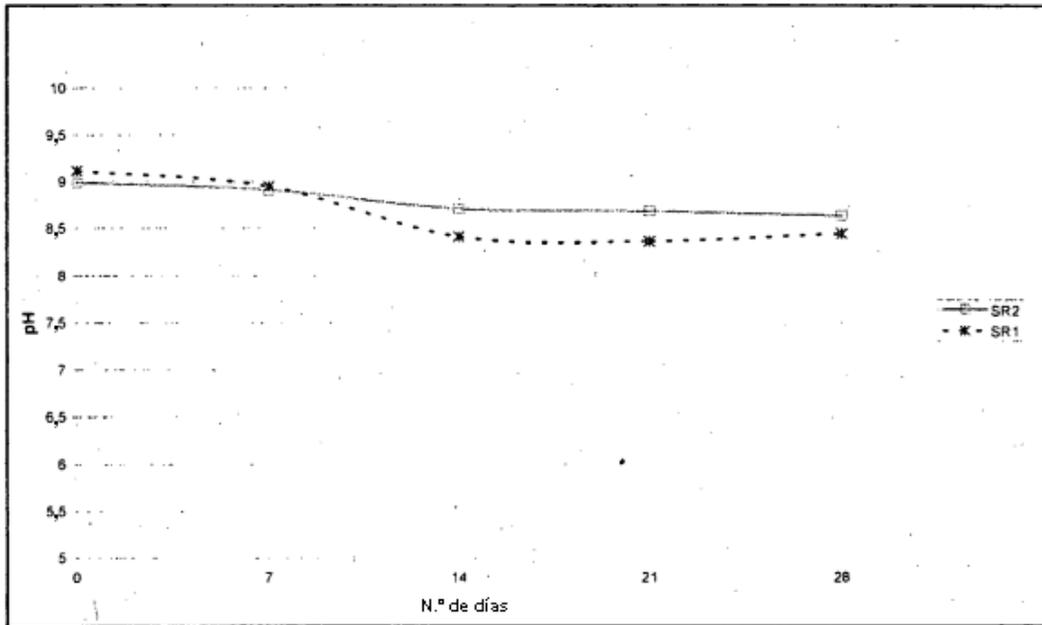


FIG 3B

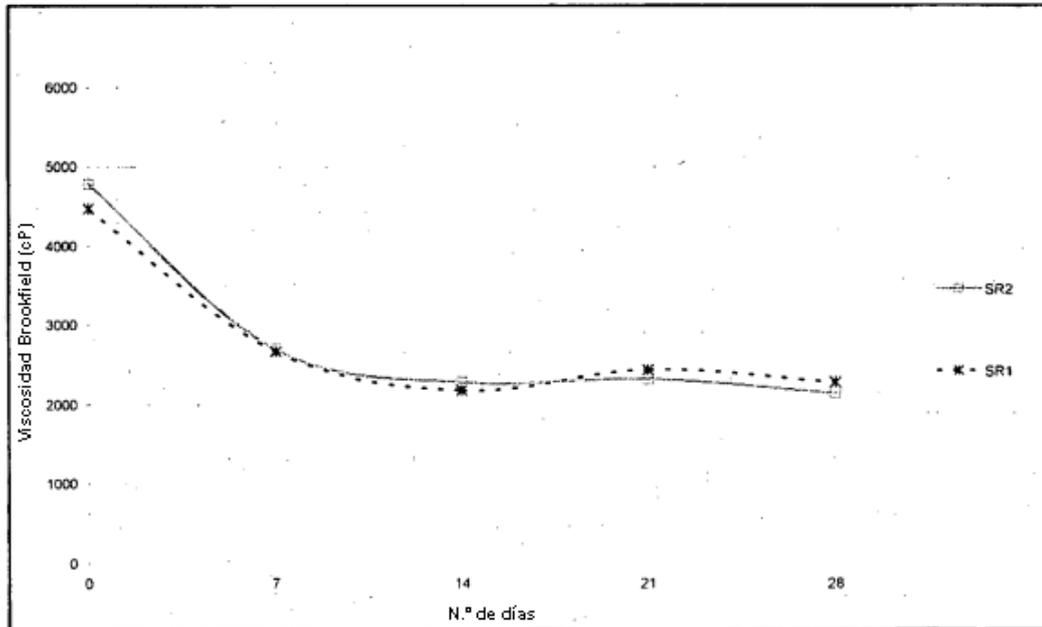


FIG 3C

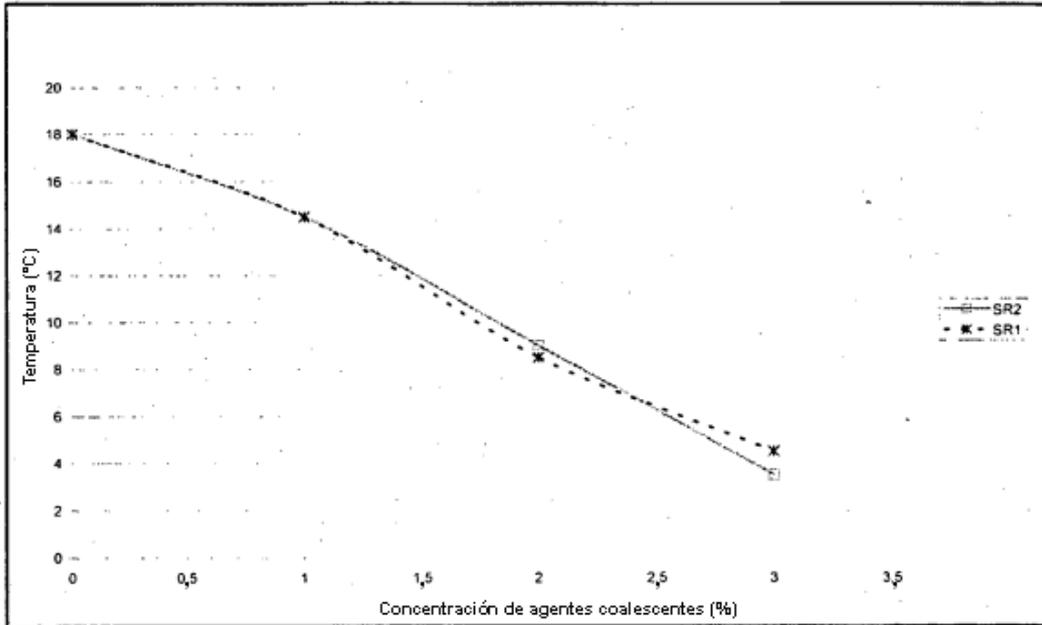


FIG 4A

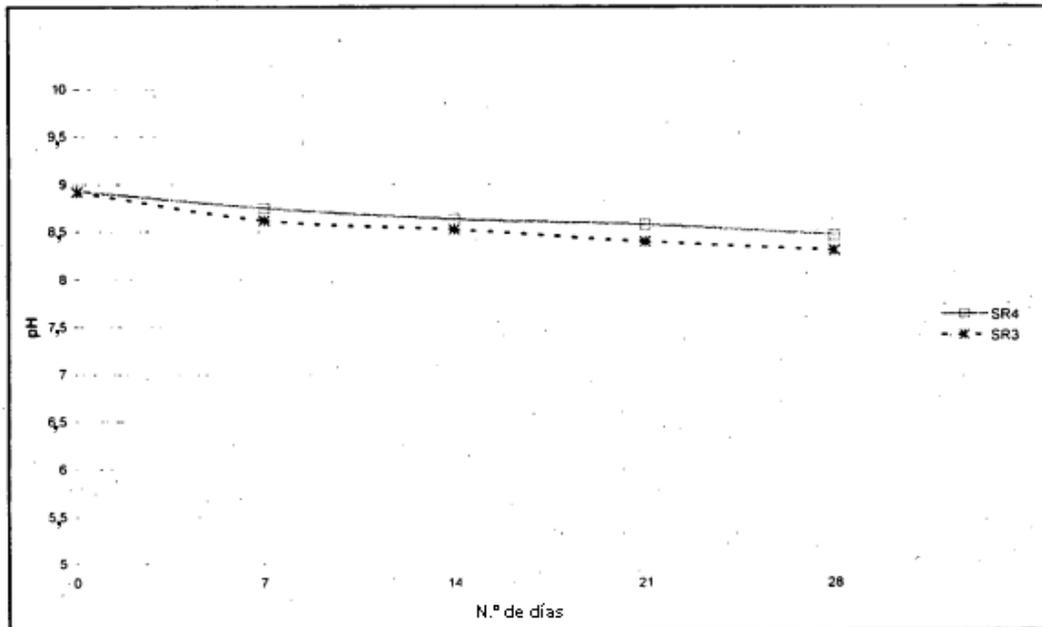


FIG 4B

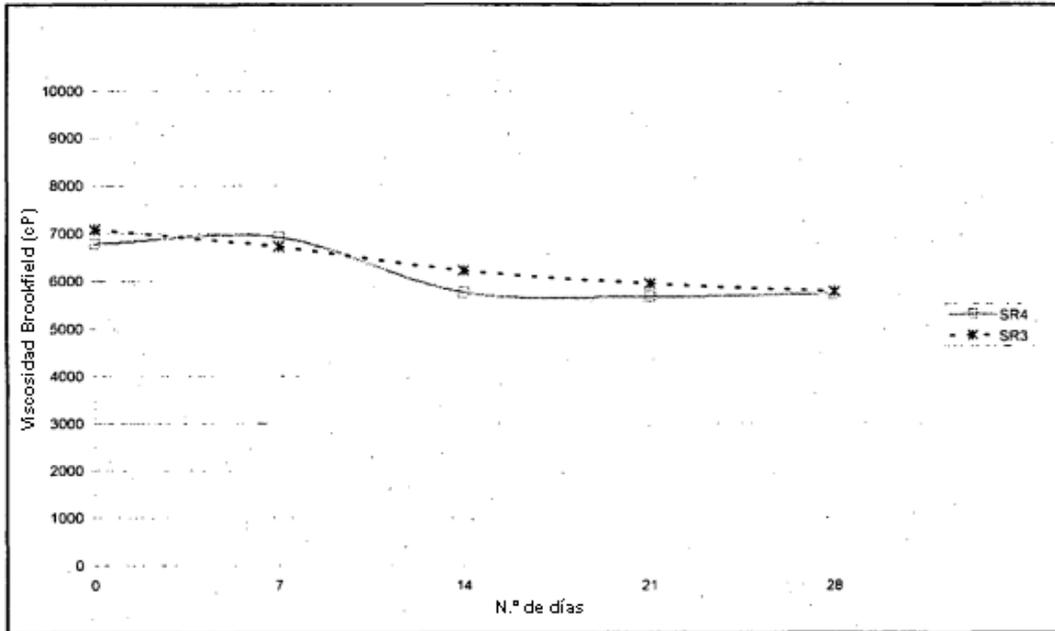


FIG 4C

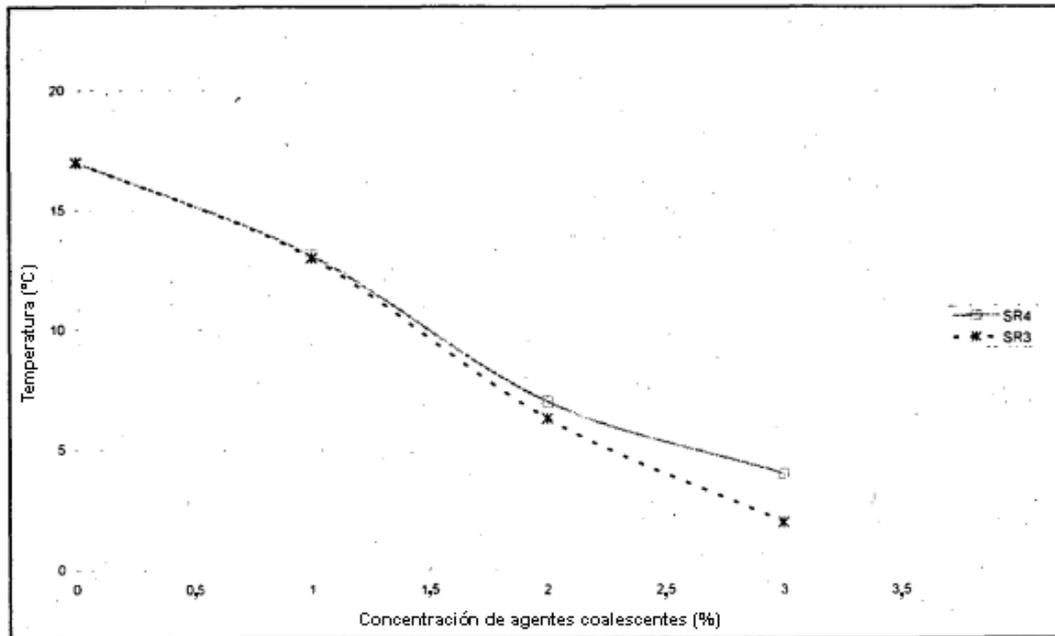


FIG 5A

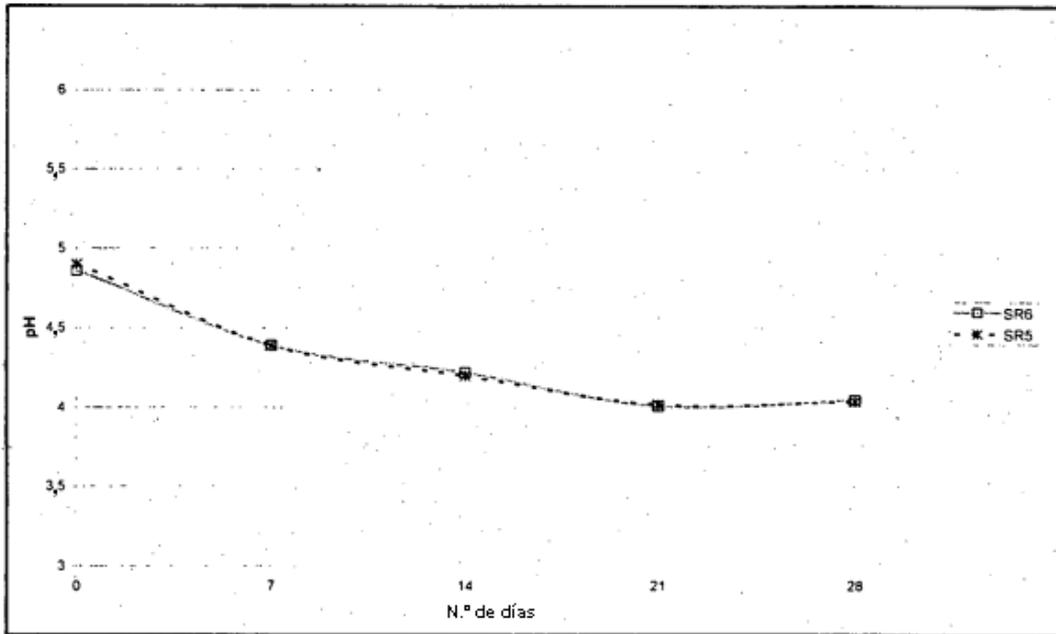


FIG 5B

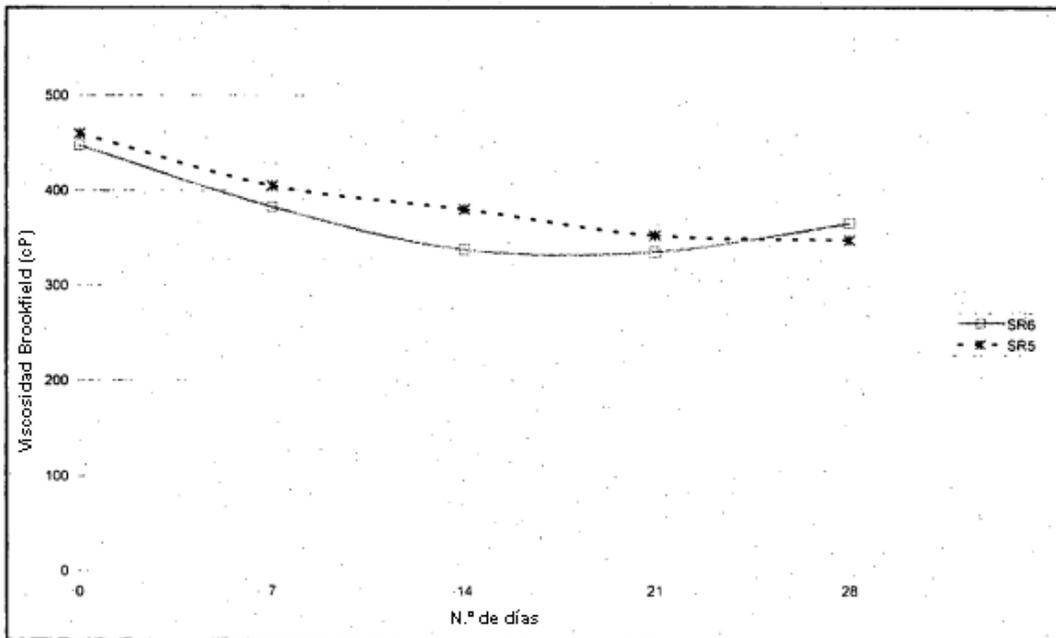


FIG 5C

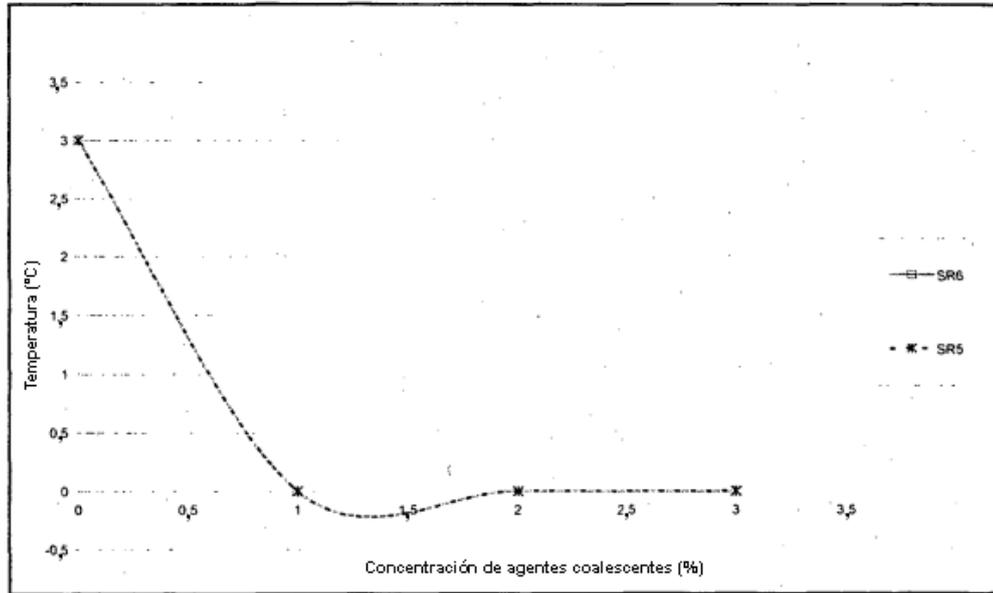


FIG 6A

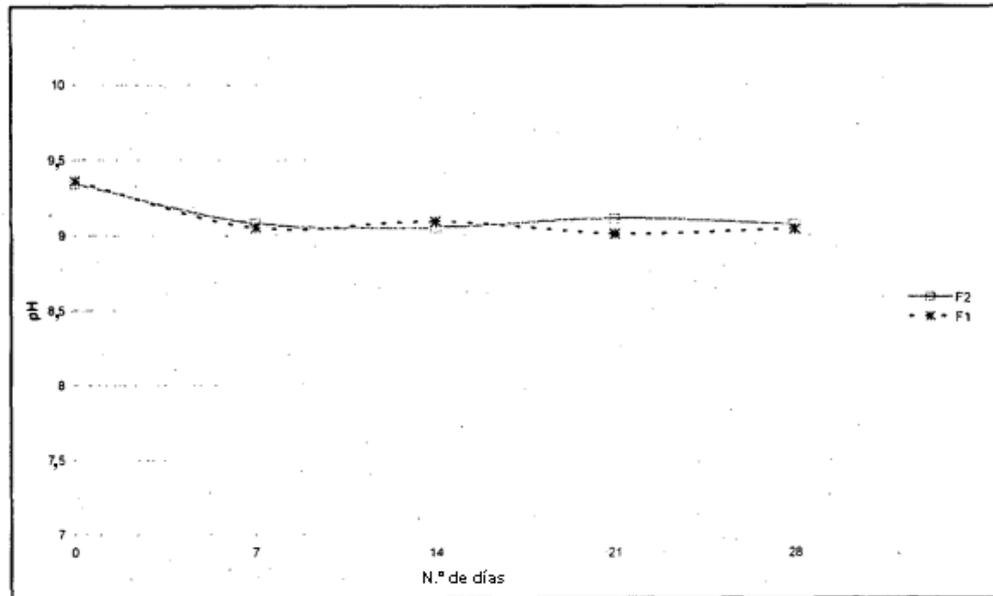


FIG 6B

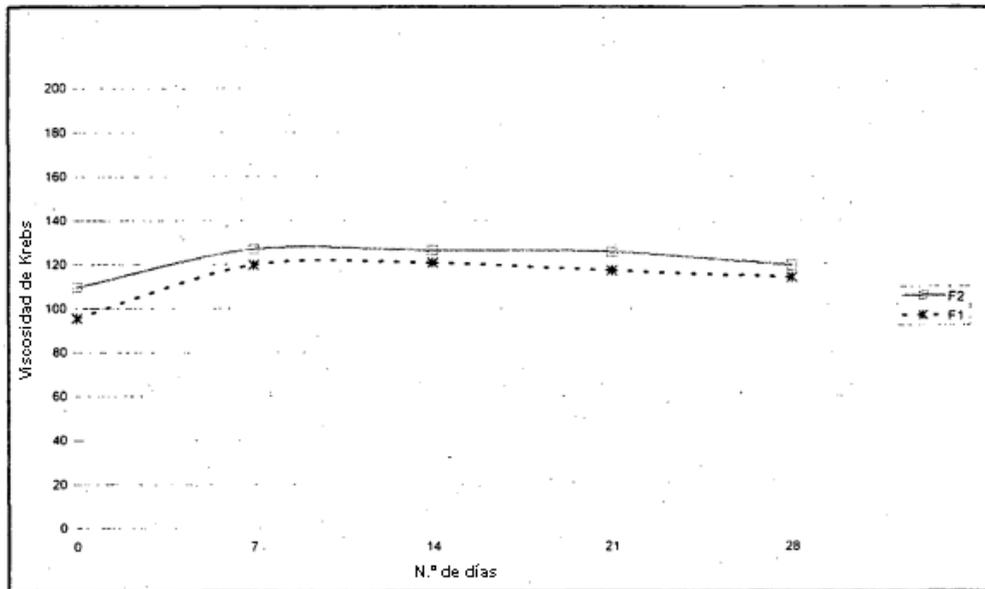


FIG 6C

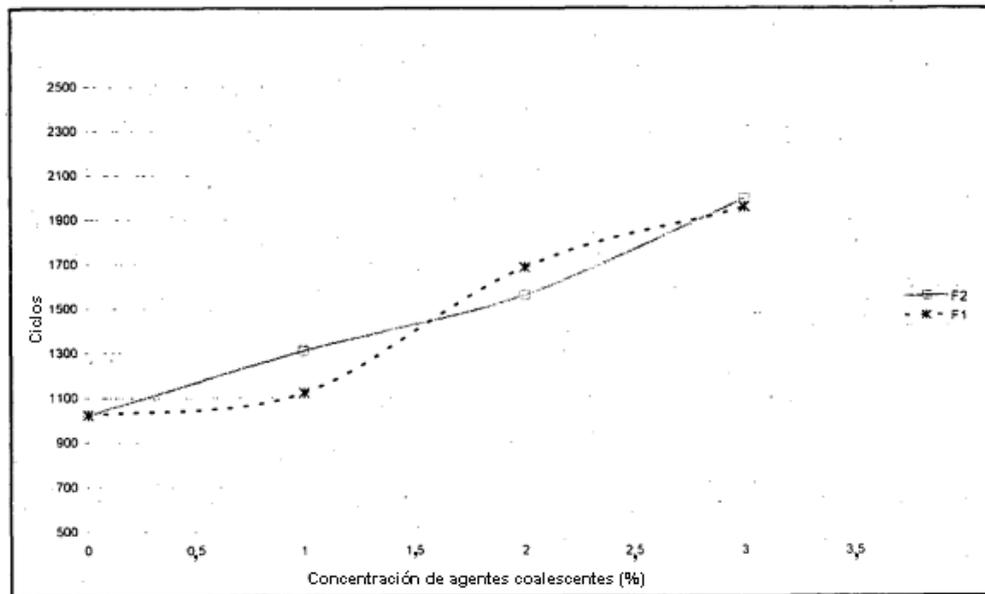


FIG 6D

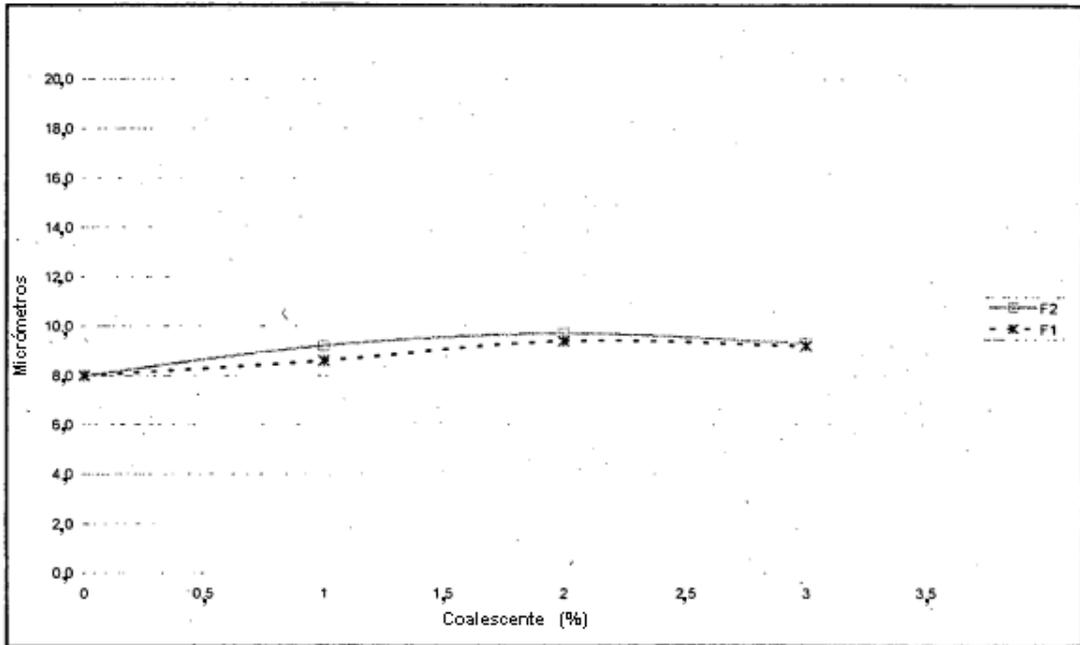


FIG 7A

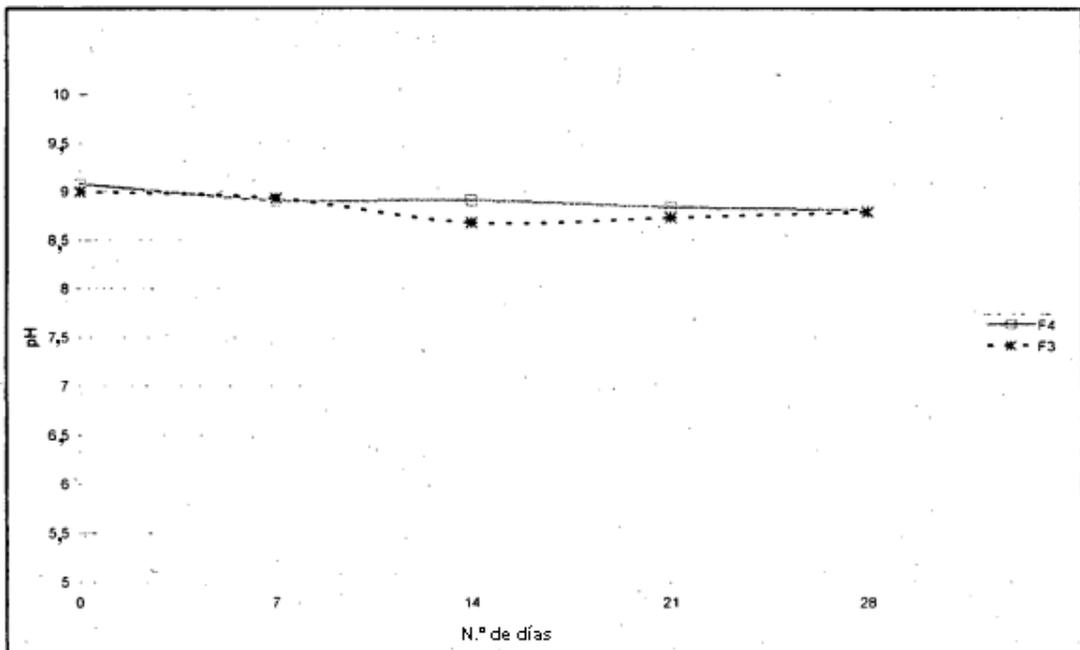


FIG 7B

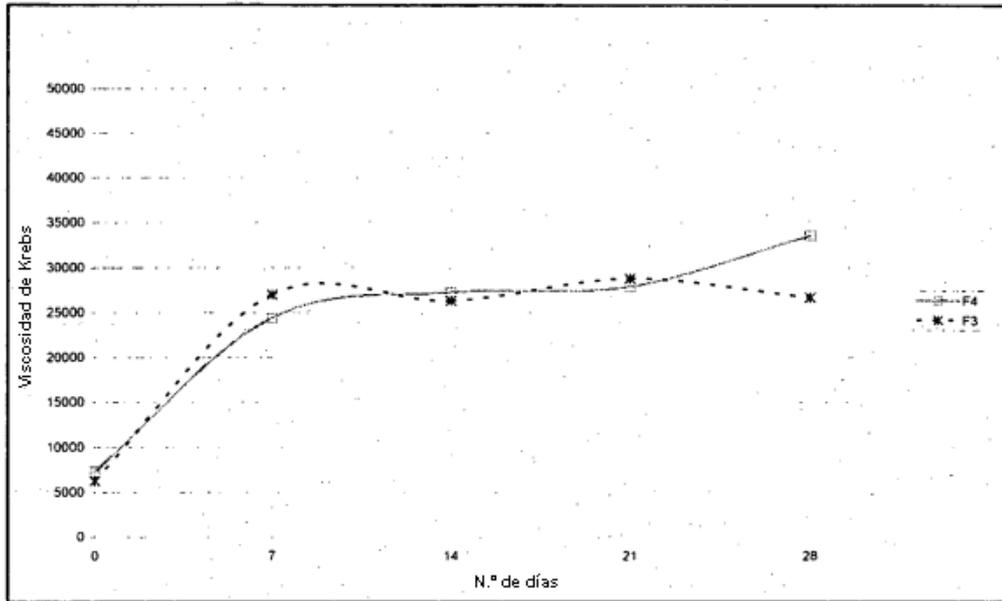


FIG 7C

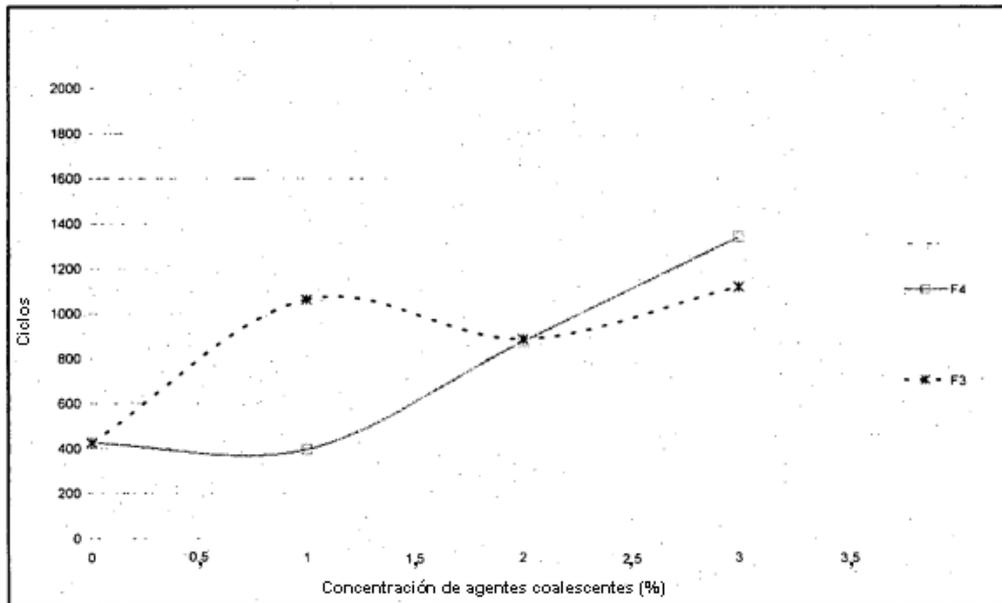


FIG 7D

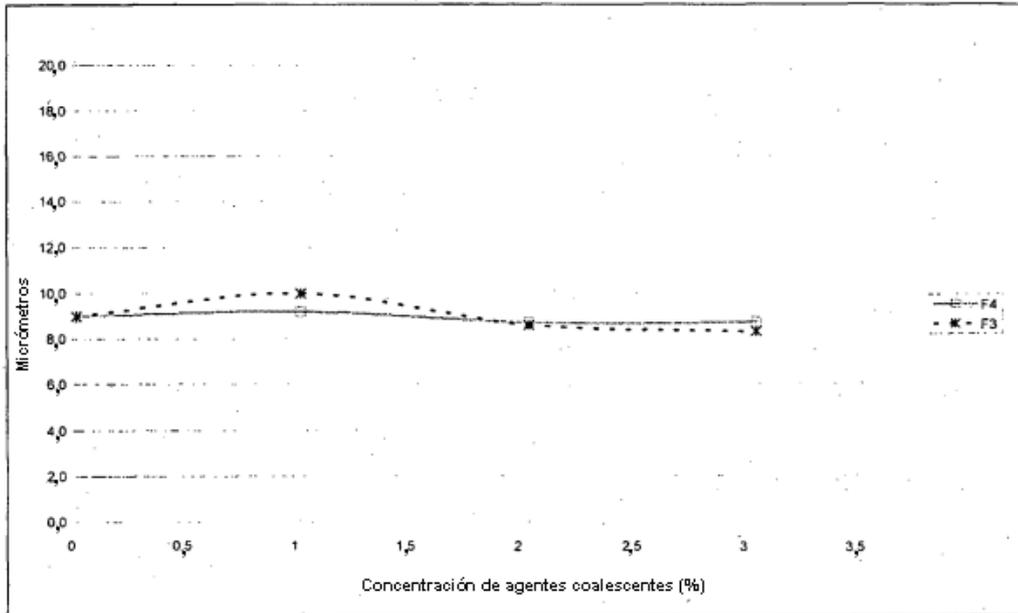


FIG 8A

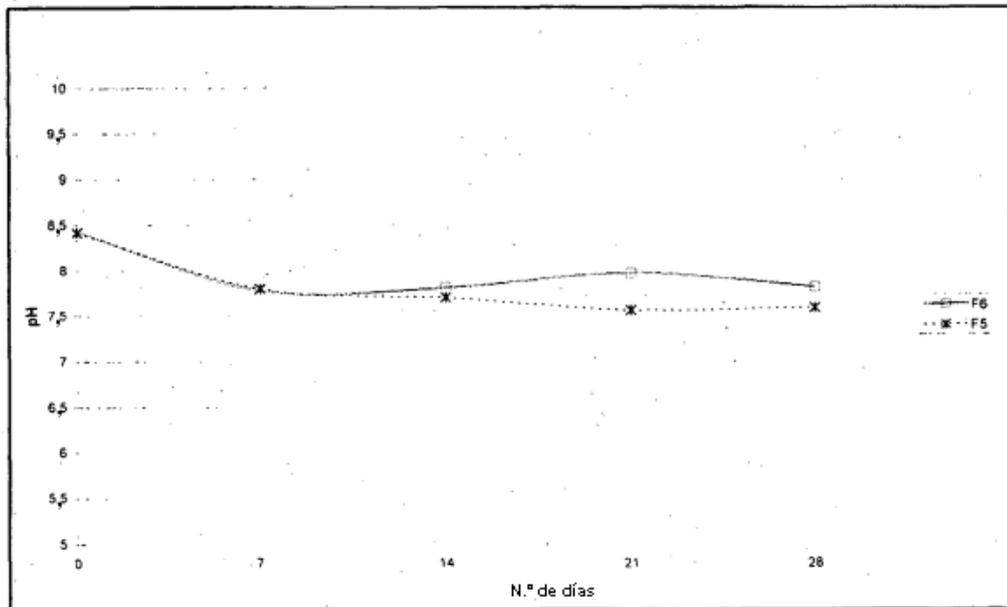


FIG 8B

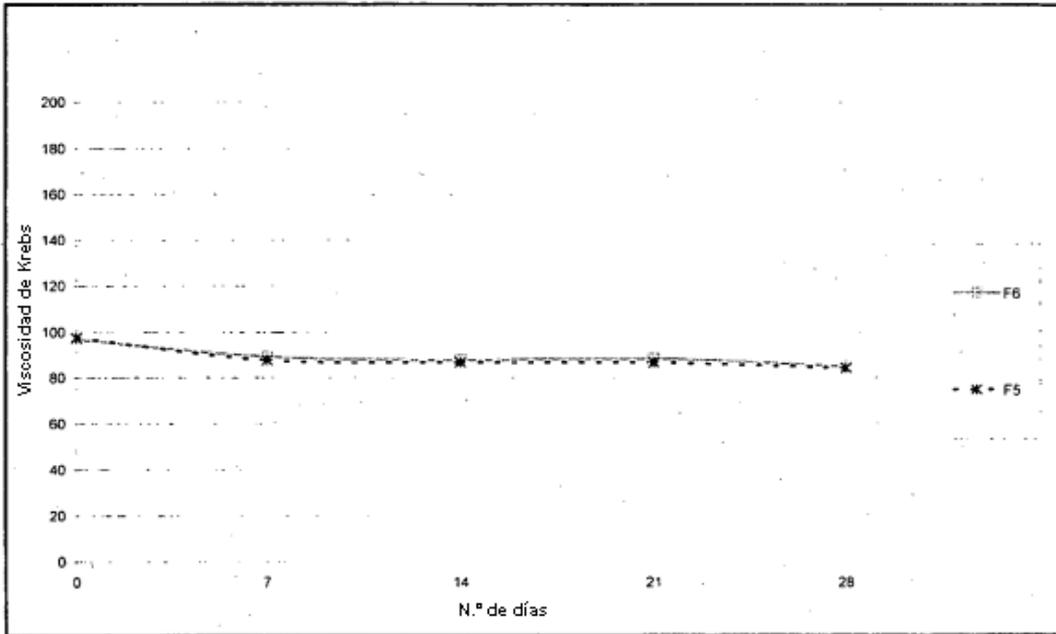


FIG 8C

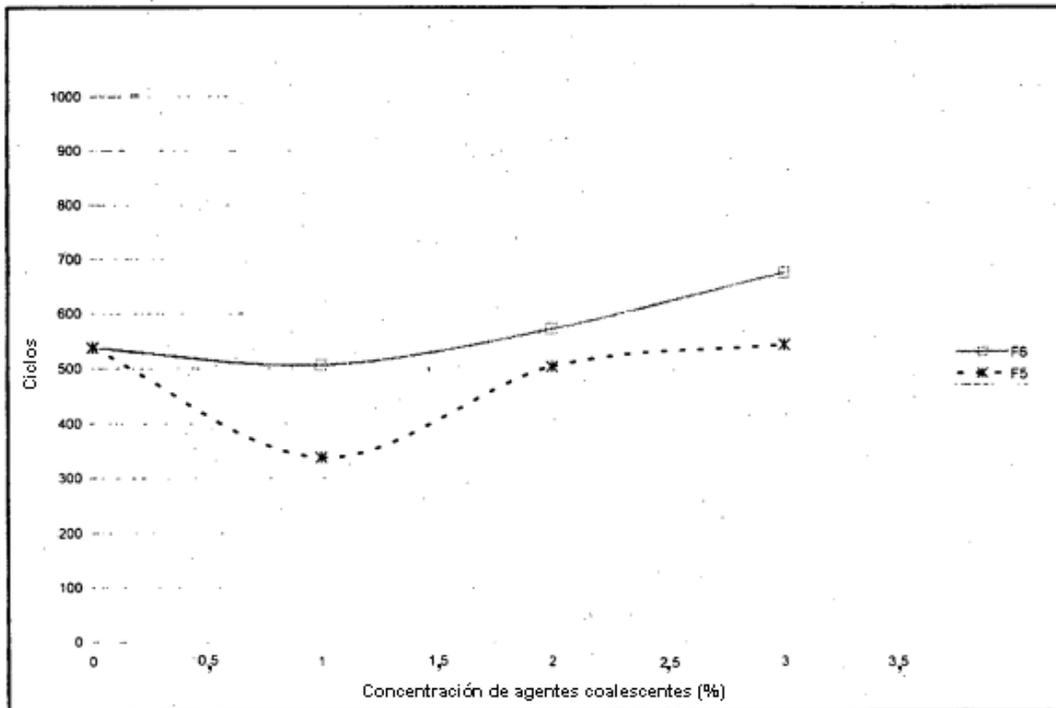


FIG 8D

