

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 082**

51 Int. Cl.:

C09D 125/14 (2006.01)
C09D 133/06 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C09D 167/06 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.03.2004 PCT/GB2004/001227**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.10.2004 WO04085556**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2004 E 04722328 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016 EP 1608712**

54 Título: **Composición de recubrimiento pigmentada acuosa con tiempo abierto mejorado que comprende oligómero(s) reticulable(s) y polímero(s) disperso(s)**

30 Prioridad:

28.03.2003 GB 0307246

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.02.2017

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
HET OVERLOON 1
6411 TE HEERLEN, NL**

72 Inventor/es:

**TENNEBROEK, RONALD;
NABUURS, TIJS;
OVERBEEK, GERARDUS, CORNELIS y
BOUMAN, JAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 603 082 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

Composición de recubrimiento pigmentada acuosa con tiempo abierto mejorado que comprende oligómero(s) reticulable(s) y polímero(s) disperso(s)

5 La presente invención se refiere a ciertas composiciones pigmentadas que comprenden un oligómero(s) dispersable(s) en agua reticulable(s) y un polímero(s) disperso(s) que, entre otras cosas, proporcionan recubrimientos que tienen tiempo abierto mejorado, además de buen tiempo libre de adhesividad.

10 Una necesidad general cuando se aplica un recubrimiento decorativo o protector a un sustrato es que sea capaz de reparar irregularidades en el recubrimiento todavía húmedo después de que haya transcurrido algún tiempo, por ejemplo, volviendo a aplicar sobre un sustrato húmedo recién recubierto, o aplicando más de la composición de recubrimiento sobre un sustrato previamente recubierto sin dañar la unión completa de cualquier límite en la proximidad de la irregularidad reparada. Tradicionalmente, se usan composiciones que contienen polímeros aglutinantes disueltos en disolventes orgánicos y los disolventes orgánicos se emplean para modificar las características de secado de la composición recubierta. Sin embargo, una desventaja de los recubrimientos basados en disolvente orgánico es la naturaleza tóxica e inflamable de tales disolventes, y la contaminación y el olor penetrante causando en la evaporación, además del coste relativamente alto de los disolventes orgánicos.

15 Así, con la constante preocupación sobre el uso de composiciones de recubrimiento basadas en disolventes orgánicos, desde hace tiempo se siente la necesidad de una composición de recubrimiento acuosa con propiedades comparables a aquellas que pueden lograrse usando las composiciones basadas en disolventes orgánicos.

20 Se ha mostrado por mediciones de viscosidad tomadas durante el secado que las emulsiones alquídicas existentes tienen un alto pico de inversión de la fase de viscosidad durante el secado (la inversión de la fase se define como la transición de un aglutinante en una fase acuosa continua a agua en una fase de aglutinante continua, que se produce durante el secado). La consecuencia es una dificultad en volver a aplicar que empieza algunos minutos después de la aplicación del recubrimiento a un sustrato.

25 Se conoce del estado de la técnica que puede lograrse un tiempo abierto más largo usando oligómeros acuosos tipo disolución (documento EP 0136025 B1) que pueden diluirse con grandes cantidades de disolvente(s) orgánico(s) con el fin de crear una fase continua de baja viscosidad durante el secado de la película y éstos son generalmente inaceptablemente sensibles al agua.

30 De la bibliografía también se sabe que el usar bajos contenidos de sólidos en las composiciones de polímero acuosas fácilmente prolonga el tiempo abierto, pero esto generalmente produce la necesidad de aplicar muchas capas de pintura (para la buena opacidad). Pueden lograrse tiempos más largos para reparar irregularidades empleando composiciones de recubrimiento de polímero acuosas en las que los polímeros aglutinantes tienen viscosidades muy bajas. Sin embargo, hasta ahora, un problema con el uso de tales aglutinantes de polímero de viscosidad baja es que los recubrimientos resultantes tienen una velocidad de secado lenta, haciendo que el recubrimiento quede pegajoso durante un tiempo inaceptablemente largo. Un recubrimiento debe preferentemente también secarse lo suficientemente rápido para evitar la adherencia de polvo y para garantizar que el recubrimiento llegue a ser rápidamente impermeable al agua (en el caso de aplicaciones para exteriores), y llegue rápidamente a estar libre de adhesividad.

35 Los documentos WO 02/32980, WO 02/33008, WO 02/33012 y WO 02/32982 desvelan el uso de composiciones que comprenden un oligómero(s) reticulable(s) y un polímero(s) disperso(s) con una viscosidad en equilibrio especificada para dar tiempo abierto y tiempo libre de adhesividad mejorados.

40 Sin embargo, todavía se desea adicionalmente controlar la reología de una composición de recubrimiento más allá del momento donde la mayoría del agua se ha evaporado.

45 Muchas composiciones de recubrimiento contienen pigmentos. Los pigmentos se seleccionan frecuentemente dependiendo de su dispersibilidad, brillo, poder cubriente (opacidad) y durabilidad exterior cuando se incorporan en una composición de recubrimiento. En la materia, el dióxido de titanio (TiO₂) se considera un pigmento blanco comercialmente importante y el TiO₂ (y los pigmentos inorgánicos en general) pueden clasificarse según, por ejemplo, su tamaño de partícula y distribución del tamaño de partícula; densidad; contenido de titanio (o metal); tratamiento superficial; índice de absorción de aceite y/o índice de absorción de agua. Así, por ejemplo los pigmentos de TiO₂ fuertemente cargados con sílice presentan en general un bajo contenido de titanio y altos índices de absorción de aceite y de agua.

50 Los presentes inventores han encontrado que algunas de las propiedades de los pigmentos, en particular los índices de absorción de aceite y de agua, pueden influir en la reología de una composición y, por tanto, el tiempo abierto.

55 Las composiciones de recubrimiento también contienen frecuentemente espesantes. Las composiciones de recubrimiento acuosas fluidizan generalmente por cizallamiento debido a su naturaleza en partículas. Como resultado, las pinturas preparadas a partir de tales composiciones tendrán una baja viscosidad durante la aplicación, produciendo solo capas delgadas que se aplican con mal flujo y mal nivelado. Este comportamiento de aplicación

puede mejorarse añadiendo espesantes para aumentar la viscosidad, sin embargo, esto hace normalmente que el flujo y el nivelado empeoren, produciendo un tiempo abierto reducido.

Los presentes inventores han encontrado que algunos espesantes pueden usarse para dar comportamiento reológico y tiempo abierto mejorados.

- 5 Los presentes inventores han inventado ahora composiciones de recubrimiento acuosas que tienen una combinación mejorada ventajosa de propiedades de secado, particularmente con respecto al tiempo abierto y el tiempo libre de adhesividad como se trata anteriormente.

Según la presente invención, se proporciona una composición de recubrimiento acuosa según la reivindicación 1 con un tiempo abierto mejorado que comprende:

- 10 a) 1 al 35 % en peso de un oligómero(s) dispersable(s) en agua reticulable(s);
 b) 4 al 50 % en peso de un polímero(s) disperso(s);
 c) 3 al 75 % en peso de un pigmento(s) con un índice de absorción de aceite ≤ 25 g de aceite / 100 g de pigmento;
 d) 0 al 10 % en peso de un espesante(s) similar(es) a newtoniano(s);
 15 e) 0 al 10 % en peso de un espesante(s) tixotrópico(s);
 f) 0 al 20 % en peso de co-disolvente;
 g) 10 al 80 % en peso de agua;

donde $a) + b) + c) + d) + e) + f) + g) = 100 \%$;

- 20 en la que la relación de peso de a) : b) está en el intervalo de 10:90 a 60:40; en la que d) + e) = 0,1 al 10 % en peso y en la que dicha composición cuando se seca para formar un recubrimiento tiene un tiempo libre de adhesividad de ≤ 24 horas.

La presencia del (de los) oligómero(s) dispersable(s) en agua reticulable(s) (como se trata anteriormente) proporciona el tiempo abierto mejorado, mientras que la presencia del (de los) polímero(s) disperso(s) (por ejemplo, en forma de un látex de polímero) parece ayudar a reducir el tiempo de secado de la composición.

- 25 El tiempo abierto para una composición de recubrimiento acuosa es, en resumen, el periodo de tiempo que el área principal (el volumen) de una composición de recubrimiento acuosa sigue trabajable después de haberse aplicado a un sustrato, en el sentido de que durante este periodo el volver a aplicar o la aplicación de más de la composición de recubrimiento acuosa sobre el área principal de un sustrato húmedo recién recubierto es posible y todavía produce una capa de película homogénea.

- 30 El tiempo abierto se define más formalmente como la máxima longitud de tiempo, usando el método de prueba y bajo las condiciones especificadas descritas después, en la que una brocha que lleva la composición acuosa de la invención puede aplicarse al área principal de un recubrimiento de la composición acuosa de la invención después de que el recubrimiento fluya de nuevo para producir una capa de película homogénea.

- 35 El tiempo abierto mejorado de la composición acuosa de la invención es al menos 3, más preferentemente al menos 4, lo más preferentemente al menos 6 y especialmente al menos 8 minutos más que una formulación de referencia.

La formulación de referencia contiene cantidades similares de los componentes a), b), f) y g) a la composición acuosa de la invención donde por una cantidad similar se indica que la cantidad puede variar del siguiente modo: a) $\pm 0,5 \%$ en peso, b) $\pm 0,5 \%$ en peso, f) $\pm 0,6 \%$ en peso y g) $\pm 1,0 \%$ en peso.

- 40 Para la formulación de referencia, el componente c) se sustituye por una cantidad similar de un pigmento de dióxido de titanio con un índice de absorción de aceite de > 32 g de aceite/100 g de pigmento y un índice de absorción de agua de $> 40 \text{ cm}^3/100$ g de pigmento. Ejemplos de tales pigmentos incluyen Tioxide TR50 y Kronos 2044. La cantidad de tales pigmentos puede variar $\pm 1,5 \%$ en peso.

- 45 Para la formulación de referencia, los componentes d) y e) se sustituyen juntos por Borchigel™ L75N, en una cantidad que dará una viscosidad de 2000 a 5000 mPa.s a 6 rpm y a $20 \pm 3^\circ\text{C}$, cuando se mide con un viscosímetro Brookfield DV-11 +, husillo N.º 4.

Preferentemente, para la formulación de referencia, los componentes d) y e) se sustituyen juntos por una cantidad similar de Borchigel™ L75N donde la cantidad puede variar $\pm 1,0 \%$ en peso.

Preferentemente, el tiempo abierto de la composición acuosa de la invención es al menos 9 minutos, más preferentemente al menos 14 minutos y lo más preferentemente al menos 17 minutos.

El (Los) oligómero(s) dispersable(s) en agua reticulable(s) puede(n) comprender un único oligómero reticulable o una mezcla de oligómeros reticulables. El (Los) oligómero(s) reticulable(s) incluye(n), pero no se limita(n) a, por ejemplo, oligómero(s) de poliuretano, oligómero(s) de vinilo, oligómero(s) de poliamida, oligómero(s) de poliéter, oligómero(s) de polisiloxano y/u oligómero(s) de poliéster, y el (los) oligómero(s) reticulable(s) puede(n) estar opcionalmente ramificado(s) (tal(es) oligómero(s) ramificados(s) también puede(n) conocerse como oligómero(s) hiperramificado(s). Preferentemente, dicho(s) oligómero(s) reticulable(s) está(n) seleccionado(s) del grupo que comprende oligómero(s) de poliuretano, oligómero(s) de vinilo, oligómero(s) de poliamida, oligómero(s) de poliéter, oligómero(s) de polisiloxano, oligómero(s) de poliéster, oligómero(s) hiperramificado(s) y/o mezclas de los mismos. Más preferentemente, el (los) oligómero(s) reticulable(s) está(n) seleccionado(s) de un grupo que consiste en oligómero(s) de poliuretano, oligómero(s) de vinilo, oligómero(s) de poliéster, oligómero(s) hiperramificado(s) y/o mezclas de los mismos.

El (Los) oligómero(s) dispersable(s) en agua reticulable(s) puede(n) reticularse a temperatura ambiente por varios mecanismos que incluyen, pero no se limitan a, auto-oxidación, reticulación con bases de Schiff y condensación de silano. Por reticulación por auto-oxidación se indica que la reticulación resulta de una oxidación que se producen en presencia de aire y normalmente implica un mecanismo de radicales libres y es preferentemente catalizada por metal que produce reticulaciones covalentes. Por reticulación con bases de Schiff se indica que la reticulación tiene lugar mediante la reacción de un grupo(s) funcional(es) carbonilo, donde mediante un grupo funcional carbonilo en el presente documento se indica un grupo aldo o ceto e incluye un grupo carbonilo enólico tal como se encuentra en un grupo acetoacetilo con una amina reactiva con carbonilo y/o grupo funcional hidracina. Ejemplos de grupos funcionales amina reactivos con carbonilo incluyen los proporcionados por los siguientes compuestos o grupos: R-NH₂, R-O-NH₂, R-O-N=C<, R-NH-C(=O)-O-N=C< y R-NH-C(=O)-O-NH₂ donde R es alquileo C₁ a C₁₅ opcionalmente sustituido, preferentemente C₁ a C₁₀, alicíclico opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido, o R también puede ser parte de un polímero. Ejemplos de compuestos o grupos de hidracina reactivos con carbonilo incluyen R-NH-NH₂, R-C(=O)-NH-NH₂, R-C(=O)-NH-N=C<, R-NH-C(=O)-NH-NH₂ y R-NH-C(=O)-NH-N=C< donde R es como se ha descrito anteriormente. Por condensación de silano se indica la reacción de grupos alcoxilano o -SiOH en presencia de agua, dando enlaces siloxano por la eliminación del agua y/o alcoholes (por ejemplo, metanol) durante el secado de la composición de recubrimiento acuosa.

Otros mecanismos de reticulación conocidos en la técnica incluyen aquellos proporcionados mediante la reacción de grupos epoxi con grupos amino, ácido carboxílico o mercapto, o grupos mercapto enmascarados tales como 5-(metacrililoiloxi)metil-1,3-oxatolano-2-tiona), la reacción de grupos mercapto con grupos etilénicamente insaturados tales como grupos fumarato y acrilóilo, la reacción de grupos epoxi enmascarados con grupos amino o mercapto, la reacción de isotiocianatos con aminas, alcoholes o hidracinas, la reacción de aminas (por ejemplo, poli(óxidos de alquileo) terminados con etilendiamina o amina multifuncional) con grupos β-diceto (por ejemplo, acetoacetoxi o acetoamida) para formar enaminas. Puede ser beneficioso el uso de grupos reticulantes bloqueados.

Preferentemente, el (los) oligómero(s) dispersable(s) en agua reticulable(s) es un oligómero(s) auto-reticulable(s) (es decir, reticulable sin el requisito de compuestos añadidos, que reacciona con grupos sobre el (los) oligómero(s) reticulable(s) para lograr la reticulación, aunque éstos todavía pueden emplearse, si se desea).

Preferentemente, la reticulación es por auto-oxidación, opcionalmente en combinación con otros mecanismos de reticulación como se trata en el presente documento. Adecuadamente, la auto-oxidación se proporciona, por ejemplo, por grupos ácido graso que contienen enlaces insaturados (por los que se indica el residuo de tales ácidos grasos que han llegado a incorporarse en el oligómero mediante la reacción en sus grupos ácido carboxílico) o por residuos funcionales (met)alilo, grupos β-cetoéster o grupos β-cetoamida. Preferentemente, la auto-oxidación se proporciona por grupos ácido graso que contienen enlaces insaturados.

Preferentemente, la concentración de grupos ácido graso insaturado, si está presente, en el (los) oligómero(s) dispersable(s) en agua reticulable(s) es del 10 al 80 %, más preferentemente 12 al 70 %, lo más preferentemente 15 al 60 % en peso basado en el peso del (de los) oligómero(s) reticulable(s). Si se combina con otros grupos auto-oxidables en la composición de recubrimiento acuosa, el contenido de ácido graso puede estar por debajo del 10 % en peso del (de los) oligómero(s) reticulable(s). Con el fin de determinar el contenido de grupos ácido graso del (de los) oligómero(s) reticulable(s), es conveniente para los fines prácticos usar el peso del reactante de ácido graso que incluye el grupo carbonilo, pero que excluye el grupo hidroxilo del grupo ácido terminal del ácido graso. Ácidos grasos insaturados adecuados para proporcionar grupos ácido graso en el (los) oligómero(s) incluyen ácidos grasos derivados de aceite vegetal o aceite no vegetal tales como aceite de soja, aceite de palma, aceite de linaza, aceite de tung, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de sebo, aceite de ricino (deshidratado), aceite de alazor y ácidos grasos tales como ácido linoleico, ácido linolenico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido eleostearico, ácido licánico, ácido araquidónico, ácido ricinoleico, ácido erúxico, ácido gadoleico, ácido clupanodónico y/o combinaciones de los mismos. Particularmente se prefiere un oligómero(s) reticulable(s) en el que los grupos auto-oxidables solo se derivan de ácidos grasos insaturados. Preferentemente, al menos el 40 % en peso, más preferentemente al menos el 60 % en peso, de los grupos ácido graso insaturado contienen al menos dos grupos insaturados.

El (Los) oligómero(s) dispersable(s) en agua reticulable(s) puede(n) ser completamente solubles en agua o solo tener solubilidad parcial o baja en agua. Preferentemente, el (los) oligómero(s) reticulable(s) solo tiene(n) solubilidad parcial o poca en agua. Si el (los) oligómero(s) reticulable(s) es solo parcialmente o poco soluble en agua,

preferentemente tiene baja solubilidad en agua en un intervalo de pH de 2 a 10 y es tanto auto-dispersable en agua (es decir, dispersable en virtud de una concentración suficiente de grupos hidrófilos unidos seleccionados (en la cadena, laterales en la cadena y/o terminales en la cadena) construidos en el (los) oligómero(s) reticulable(s), y así que no requieren técnicas de alto cizallamiento y/o tensioactivos añadidos para producir la dispersión, aunque tales métodos también puedan incluirse si se desea), o es solo dispersable en agua con la ayuda de agentes tensioactivos añadidos (es decir, externos) y/o el uso de mezcla de alto cizallamiento. La baja solubilidad en agua confiere la ventaja de una sensibilidad al agua reducida en el recubrimiento aplicado. Tal baja solubilidad en agua se define en el presente documento como que el (los) oligómero(s) reticulable(s) es (son) menos del 70 % en peso solubles en agua durante todo el intervalo de pH de 2 a 10 como se determina, por ejemplo, por una prueba en centrífuga como se describe en el presente documento. Preferentemente, el (los) oligómero(s) reticulable(s) es (son) $\leq 60\%$, más preferentemente $\leq 50\%$, lo más preferentemente $\leq 30\%$ en peso solubles en agua durante todo el intervalo de pH de 2 a 10. El (Los) oligómero(s) reticulable(s) contiene(n) preferentemente una concentración suficiente de grupos dispersables en agua hidrófilos unidos capaces de convertir el (los) oligómero(s) en auto-dispersable(s) en agua, pero la concentración de tales grupos es preferentemente no tan grande que el (los) oligómero(s) tenga(n) una solubilidad inaceptablemente alta en agua con el fin de no comprometer la sensibilidad al agua del recubrimiento final.

El tipo de grupos hidrófilos capaces de convertir el (los) oligómero(s) reticulable(s) dispersable(s) en agua en auto-dispersable(s) en agua son muy conocidos en la técnica, y pueden ser grupos dispersables en agua iónicos (o un grupo que puede ser posteriormente convertido en un grupo dispersable en agua tal, por ejemplo, por neutralización, siendo un grupo tal todavía llamado un grupo dispersable en agua para los fines de la presente invención) o grupos dispersables en agua no iónicos. Grupos dispersables en agua no iónicos preferidos son grupos poli(óxido de alquileo), más preferentemente grupos poli(óxido de etileno). Un pequeño segmento del grupo poli(óxido de etileno) puede sustituirse con segmento(s) de óxido de propileno y/o segmento(s) de óxido de butileno, sin embargo el grupo poli(óxido de etileno) debe todavía contener óxido de etileno como componente principal. Cuando el grupo dispersable en agua es poli(óxido de etileno), el grupo óxido de etileno tiene preferentemente un Mw de 175 a 5000 Daltons, más preferentemente de 350 a 2200 Daltons, lo más preferentemente de 660 a 1100 Daltons. Preferentemente, el (los) oligómero(s) reticulable(s) tiene(n) un contenido de poli(óxido de etileno) del 0 al 50 % en peso, más preferentemente 0 al 39 % en peso y lo más preferentemente 2 al 35 % en peso.

Grupos dispersables en agua iónicos preferidos son grupos dispersables en agua aniónicos, especialmente grupos ácido carboxílico, fosfórico y/o sulfónico. Los grupos dispersables en agua aniónicos están preferentemente completamente o parcialmente en forma de una sal. La conversión en la forma de sal se efectúa opcionalmente por neutralización del (de los) oligómero(s) reticulable(s) con una base, preferentemente durante la preparación del (de los) oligómero(s) reticulable(s) y/o durante la preparación de la composición de la presente invención. Los grupos dispersables aniónicos pueden en algunos casos proporcionarse por el uso de un monómero que tiene un grupo ácido ya neutralizado en la síntesis de (de los) oligómero(s) reticulable(s) de manera que la neutralización posterior sea innecesaria. Si se usan grupos dispersables en agua aniónicos en combinación con grupos dispersables en agua no iónicos, puede no requerirse neutralización.

Si se neutralizan los grupos dispersables en agua aniónicos, la base usada para neutralizar los grupos es preferentemente amoníaco, una amina o una base inorgánica. Aminas adecuadas incluyen aminas terciarias, por ejemplo, trietilamina o N,N-dimetiletanolamina. Bases inorgánicas adecuadas incluyen hidróxidos y carbonatos alcalinos, por ejemplo, hidróxido de litio, hidróxido sódico, o hidróxido potásico. También puede usarse un hidróxido de amonio cuaternario, por ejemplo $N^+(CH_3)_4OH^-$. Generalmente, se usa una base que da contraiones que pueden desearse para la composición. Por ejemplo, contraiones preferidos incluyen Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ y sales de amonio sustituidas.

También pueden usarse grupos dispersables en agua catiónicos, pero son menos preferidos. Ejemplos incluyen grupos piridina, grupos imidazol y/o grupos amonio cuaternario, que pueden estar neutralizados o permanentemente ionizados (por ejemplo, con sulfato de dimetilo).

El (Los) oligómero(s) dispersable(s) en agua reticulable(s) puede(n) dispersarse en agua usando técnicas muy conocidas en la técnica. Preferentemente, el (los) oligómero(s) reticulable(s) se añade al agua con agitación o, alternativamente, puede agitarse agua en el (los) oligómero(s) reticulable(s).

Pueden utilizarse tensioactivos y/o alto cizallamiento con el fin de ayudar en la dispersión del (de los) oligómero(s) dispersable(s) en agua reticulable(s) en agua (aunque sea auto-dispersable). Tensioactivos adecuados incluyen, pero no se limitan a, tensioactivos aniónicos, catiónicos y/o no iónicos convencionales tales como sales de Na, K y NH_4 de: dialquilsulfosuccinatos, sales de aceites sulfatados; ácidos alquilsulfónicos; sulfatos de alquilo; y ácidos grasos, además de sales de metales alcalinos de ácidos sulfónicos; alcoholes grasos, ácidos grasos etoxilados y/o amidas grasas. Otros tensioactivos aniónicos incluyen grupos ácido fosfónico, análogos del ácido fosfórico y fosfatos o grupos ácido carboxílico. Tensioactivos catiónicos incluyen grupos alquilo o (alquil)arilo enlazados a grupos de sal de amonio cuaternario. Tensioactivos no iónicos incluyen compuestos de poliglicol éter y compuestos de poli(óxido de etileno). La cantidad de tensioactivo usado es preferentemente 0 al 15 % en peso, más preferentemente 0 al 8 % en peso, todavía más preferentemente 0 al 5 % en peso, especialmente 0,1 al 3 % en peso, y lo más especialmente 0,3 al 2 % en peso basado en el peso del (de los) oligómero(s) reticulable(s).

- 5 El (Los) oligómero(s) dispersable(s) en agua reticulable(s) tiene(n) preferentemente un peso molecular promedio en peso (M_w) medido en el intervalo de 1.000 a 100.000 Daltons, más preferentemente en el intervalo de 1.200 a 80.000 Daltons, lo más preferentemente en el intervalo de 1.200 a 65.000 Daltons, especialmente en el intervalo de 1.500 a 50.000 Daltons, más especialmente en el intervalo de 2.200 a 40.000 Daltons y lo más especialmente en el intervalo de 2.200 a 20.000 Daltons.
- 10 Con el fin de la presente invención, cualquier especie molecular con un peso molecular < 1000 Daltons se clasifica como tanto un diluyente reactivo como un plastificante y, por tanto, no se tiene en cuenta para la determinación de M_n , M_w o PDI. Los plastificantes se definen como compuestos líquidos con un peso molecular de 200 hasta 1000 Daltons. Preferentemente, la cantidad de plastificante en % en peso basado en el contenido de sólidos de la composición es ≤ 15 % en peso, preferentemente ≤ 8 % en peso, más preferentemente ≤ 3 % en peso y lo más preferentemente 0 % en peso.
- 15 La distribución de peso molecular (MWD) del (de los) oligómero(s) dispersable(s) en agua reticulable(s) puede tener una influencia sobre la viscosidad de la composición acuosa de la invención, y por lo tanto una influencia sobre el tiempo abierto. MWD se describe convencionalmente usando el índice de polidispersidad (PDI). PDI se define como el peso molecular promedio en peso dividido entre el peso molecular promedio en número (M_w/M_n) donde valores más bajos son equivalentes a PDI más bajos. Se ha encontrado que un PDI más bajo produce frecuentemente viscosidades más bajas para un oligómero(s) reticulable(s) de M_w dado. Preferentemente, el valor de PDI del (de los) oligómero(s) reticulable(s) dispersable(es) en agua es ≤ 15 , más preferentemente ≤ 10 , y lo más preferentemente ≤ 5 .
- 20 El (Los) oligómero(s) dispersable(s) en agua reticulable(s) tiene(n) preferentemente un valor de ácido en el intervalo de 0 a 80 mg de KOH/g, más preferentemente en el intervalo de 0 a 50 mg de KOH/g, todavía más preferentemente en el intervalo de 0 a 40 mg de KOH/g, lo más preferentemente en el intervalo de 2 a 30 mg de KOH/g y especialmente en el intervalo de 3 a 25 mg de KOH/g.
- 25 La temperatura de transición vítrea (T_g) del (de los) oligómero(s) dispersable(s) en agua reticulable(s) puede variar dentro de un amplio intervalo. La T_g (como se mide por DSC modulada) está preferentemente en el intervalo de -120 a 250 °C, más preferentemente en el intervalo de -120 a 100 °C, todavía más preferentemente en el intervalo de -70 a 70 °C, y especialmente en el intervalo de -50 a 20 °C. Preferencias adicionales para valores de T_g , M_w y de ácido para tipos individuales de oligómero(s) dispersable(s) en agua reticulable(s) se dan a continuación.
- 30 Preferentemente, la composición comprende 2 al 28 % en peso, más preferentemente 3 al 20 % en peso y lo más preferentemente 4 al 15 % en peso de un oligómero(s) dispersable(s) en agua reticulable(s).
- El (Los) oligómero(s) reticulable(s) dispersable(s) en agua, si es un oligómero(s) de poliuretano, puede(n) prepararse de un modo convencional haciendo reaccionar un poliisocianato orgánico con un compuesto reactivo con isocianato. Grupos reactivos con isocianato incluyen -OH, -SH, -NH- y -NH₂.
- 35 Se conocen en la técnica métodos de preparación de poliuretanos y se describen en, por ejemplo, the Polyurethane Handbook, 2ª Edición, una publicación de Carl Hanser, 1994, por G. Oertel; y estos métodos están incluidos en el presente documento por referencia. En algunas preparaciones, se forma primero un prepolímero de poliuretano terminado con isocianato, que luego se extiende en la cadena con un compuesto que contiene hidrógeno activo.
- 40 Poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos. Ejemplos de poliisocianatos adecuados incluyen etilen-diisocianato, 1,6-hexametilen-diisocianato, isofocon-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, 4,4'-dicrolohexilmetano-diisocianato, p-xililen-diisocianato, α,α' -tetrametilxileno-diisocianato, 1,4-fenilen-diisocianato, 2,4-tolueno-diisocianato, 2,6-tolueno-diisocianato, 4,4'-difenilmetano-diisocianato, polimetilen-polifenil-poliisocianatos, 2,4'-difenilmetano-diisocianato, 3(4)-isocianatometil-1-metil-ciclohexil-isocianato y 1,5-naftilen-diisocianato. Pueden usarse mezclas de poliisocianatos y también pueden usarse poliisocianatos que se han modificado por la introducción de residuos de uretano, alofanato, urea, biuret, carbodiimida, uretonimina, uretdiona o isocianurato.
- 45 Oligómero(s) de poliuretano dispersable(s) en agua reticulable(s) que contiene(n) grupos reticulantes se obtienen preferentemente empleando como reactante en la síntesis de uretano al menos un compuesto orgánico reactivo con isocianato que lleva un grupo(s) reticulante(s). Alternativamente, pero menos preferentemente, puede usarse un compuesto con funcionalidad isocianato que lleva un grupo(s) reticulante(s).
- 50 Grupos dispersables en agua hidrófilos, si están presentes, se introducen preferentemente empleando como reactante(s) en la síntesis de uretano al menos un compuesto reactivo con isocianato (o menos preferentemente un compuesto(s) con funcionalidad isocianato) que lleva un grupo(s) dispersable(s) en agua no iónico(s) y/o iónico(s) (como se ha descrito anteriormente) como reactante en la preparación del oligómero de poliuretano reticulable o prepolímero del mismo. Ejemplos de tales compuestos incluyen grupo carboxilo que contiene dioles y trioles, por ejemplo, ácidos dihidroxialcanoicos tales como ácido 2,2-dimetilolpropiónico o ácido 2,2-dimetilolbutanoico. Ejemplos de compuestos preferidos que llevan grupos dispersables en agua no iónicos incluyen metoxipoliethylenglicol (MPEG) con pesos moleculares de, por ejemplo, 350, 550, 750, 1000 y 2000, como se describe en el documento EP 0317258.
- 55

Otros compuestos orgánicos reactivos con isocianato que llevan grupos dispersables en agua no hidrófilos que pueden usarse en la preparación de oligómero(s) de poliuretano reticulable(s) o prepolímeros de poliuretano contienen preferentemente al menos uno (más preferentemente al menos dos) grupos reactivos con isocianato, y son más preferentemente polioles orgánicos. Los polioles orgánicos incluyen particularmente dioles y trioles y mezclas de los mismos, pero pueden usarse polioles de funcionalidad más alta, por ejemplo como componentes minoritarios en mezcla con dioles. Los polioles pueden ser miembros de cualquiera de las clases químicas de polioles usados o propuestos que van a usarse en formulaciones de poliuretano. En particular, los polioles pueden ser poliésteres, poliésteramidas, poliéteres, polioéteres, policarbonatos, poliacetales, poliolefinas o polisiloxanos. Pesos moleculares de polioliol preferidos son de 250 a 6000, más preferentemente de 500 a 3000. También pueden usarse compuestos orgánicos de bajo peso molecular que contienen al menos uno (más preferentemente al menos dos) grupos reactivos con isocianato y que tienen un peso molecular promedio en peso de hasta 500, preferentemente en el intervalo de 40 a 250. Ejemplos incluyen etilenglicol, neopentilglicol, 1-propanol y 1,4-ciclohexildimetanol.

Cuando se prepara un prepolímero de poliuretano terminado con isocianato, convencionalmente se forma haciendo reaccionar un exceso estequiométrico del poliisocianato orgánico con los compuestos reactivos con isocianato bajo condiciones sustancialmente anhidras a una temperatura entre aproximadamente 30 °C y aproximadamente 130 °C hasta que la reacción entre los grupos isocianato y los grupos reactivos con isocianato esté sustancialmente completa; los reactantes para el prepolímero se usan generalmente en proporciones correspondientes a una relación de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos con isocianato de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 6:1, preferentemente de aproximadamente 1,5:1 a 3:1.

Alternativamente, puede prepararse un oligómero(s) de poliuretano reticulable(s) terminado(s) con hidroxilo haciendo reaccionar directamente los reactantes en proporciones correspondientes a una relación de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos con isocianato de aproximadamente 0,4:1 a aproximadamente 0,99:1, preferentemente de aproximadamente 0,55:1 a 0,95:1.

Si se desea, pueden usarse catalizadores tales como dilaurato de dibutilestano y octoato estannoso, catalizadores basados en circonio o titanio para ayudar en la formación de oligómero(s) de poliuretano reticulable(s). Un disolvente orgánico puede añadirse opcionalmente antes o después de la formación del prepolímero u oligómero final para controlar la viscosidad. Ejemplos de disolventes incluyen disolventes miscibles con agua tales como 1-metil-2-pirrolidinona, dimetilacetamida, glicol éteres tales como butildiglicol, 2-propanona y alquil éteres de acetatos de glicol o mezclas de los mismos. Opcionalmente y preferentemente se añaden disolventes no orgánicos.

También puede prepararse una dispersión acuosa de oligómero(s) de poliuretano reticulable(s), cuando se empleó la vía de prepolímero/extensión de cadena, dispersando el prepolímero de poliuretano terminado con isocianato (opcionalmente llevado en un medio de disolvente orgánico) en un medio acuoso y extendiendo la cadena del prepolímero con extensor de cadena que contiene hidrógeno activo en la fase acuosa.

Los extensores de cadena que contienen hidrógeno activo, que pueden hacerse reaccionar con el prepolímero de poliuretano terminado con isocianato, incluyen amino-alcoholes, diaminas o poliaminas primarias o secundarias, hidracina, e hidracinas sustituidas.

Ejemplos de tales extensores de cadena útiles en el presente documento incluyen alquilendiaminas tales como etilendiamina y aminas cíclicas tales como isoforondiamina. También pueden ser útiles materiales tales como hidracina, azinas tales como acetona-azina, hidracinas sustituidas tales como, por ejemplo, dimetilhidracina, 1,6-hexametilen-bis-hidracina, carbodihidracina, hidrazidas de ácidos dicarboxílicos y ácidos sulfónicos tales como mono- o dihidrazida del ácido adípico, dihidrazida del ácido oxálico, dihidrazida del ácido isoftálico, hidrazidas hechas haciendo reaccionar lactonas con hidracina tales como hidrazida gamma-hidroxi-butírica, ésteres carbónicos de bis-semi-carbazida y bis-hidrazida de glicoles. La propia agua puede ser eficaz como extensor de cadena indirecto.

Si el extensor de cadena es distinto de agua, por ejemplo una poliamina o hidracina, puede añadirse a la dispersión acuosa del prepolímero de poliuretano terminado con isocianato o, alternativamente, puede ya estar presente en el medio acuoso cuando el prepolímero de poliuretano terminado con isocianato se dispersa en su interior.

Opcionalmente, puede usarse una combinación de extensor(es) de cadena y terminador(es) de cadena. Ejemplos de terminadores de cadena son compuestos reactivos con isocianato mono-funcionales tales como mono-alcoholes, mono-aminas, mono-hidracinas y mono-mercaptanos. La relación de compuestos extensores de cadena con respecto a terminadores de cadena está preferentemente en el intervalo de 95:5 a 5:95, más preferentemente 50:50 a 10:90 y lo más preferentemente 35:65 a 20:80.

La cantidad total de materiales extensores de cadena y terminadores de cadena empleada (aparte de agua) debería ser tal que la relación de hidrógenos activos en el (los) extensor(es) de cadena con respecto a grupos isocianato en el prepolímero de poliuretano estuviera preferentemente en el intervalo de 0,1:1 a 2,0:1 más preferentemente 0,80:1 a 1,7:1.

También puede utilizarse cualquier otro método conocido para preparar dispersiones de poliuretano tales como un proceso de ketamina/ketazina o un proceso en caliente como se describe en "Progress in Organic Coatings", D. Dietrich, 9, 1981, p 281).

5 El (Los) oligómero(s) de poliuretano dispersable(s) en agua reticulable(s) tiene(n) preferentemente al menos una temperatura de transición vítrea (T_g) en el intervalo de -50 a 0 °C.

El (Los) oligómero(s) dispersable(s) en agua reticulable(s), si es un oligómero(s) de poliéster, puede(n) prepararse usando procedimientos de polimerización convencionales conocidos por ser eficaces para la síntesis de poliésteres. Procesos generales para la preparación de poliésteres se describen en "Alkyd Resin Technology" por T C Patton, Publisher John Wiley & Sons Inc. (1962). Se sabe que los poliésteres, que contienen grupos de enlace carbonilo (es decir, -C(=O)-O-) pueden prepararse por un proceso de polimerización por condensación en el que un monómero(s) que proporciona un "componente de ácido" (incluyendo derivados formadores de éster del mismo) se hace reaccionar con un monómero(s) que proporciona un "componente de hidroxilo". El (Los) monómero(s) que proporciona(n) un componente de ácido puede(n) seleccionarse de uno o más ácidos carboxílicos polibásicos tales como ácidos di- o tri-carboxílicos o derivados formadores de éster de los mismos tales como haluros, anhídridos o ésteres de ácido. El (Los) monómero(s) que proporciona(n) un componente de hidroxilo puede(n) ser uno o más alcoholes polihidroxilados o fenoles (polioles) tales como dioles, trioles, etc. También pueden incluirse componentes de ácido e hidroxilo mono-funcionales en la preparación del (de los) oligómero(s) de poliéster reticulable(s). (Debe entenderse, sin embargo, que el (los) oligómero(s) de poliéster reticulable(s) puede(n) contener, si se desea, una proporción de grupos de enlace carbonilamino (es decir, -C(=O)-NH-) que incluye un reactante con funcionalidad amino apropiado como parte del "componente de hidroxilo" o alternativamente todo el componente de hidroxilo puede comprender reactantes con funcionalidad amino, produciendo así un oligómero de poliamida; tales enlaces amida son de hecho útiles porque son más resistentes a la hidrólisis).

Hay muchos ejemplos de ácidos carboxílicos (o sus derivados formadores de éster) que pueden usarse en la síntesis de oligómero(s) de poliéster reticulable(s) para la provisión de monómero(s) que proporciona(n) un componente de ácido. Ejemplos incluyen, pero no se limitan a, ácidos monocarboxílicos C₂ a C₂₂ tales como ácido benzoico (alquilado) y ácido hexanoico; y ácidos dicarboxílicos C₄ a C₂₀ alifáticos, alicíclicos y aromáticos (o ácidos de mayor funcionalidad) o sus derivados formadores de éster (tales como anhídridos, cloruros de ácido, o ésteres de alquilo inferior). Ejemplos específicos incluyen ácido adípico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido succínico, ácido itacónico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido nonanodioico, ácido decanodioico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido tereftálico, dímeros de ácido graso, ácido isoftálico, ácido 5-sodiosulfoisoftálico, ácido ftálico y ácido tetrahidroftálico. Anhídridos incluyen anhídridos succínico, maleico, ftálico, trimelítico y hexahidroftálico.

Similarmente, hay muchos ejemplos de polioles que pueden usarse en la síntesis de oligómero(s) de poliéster reticulable(s) para la provisión de monómero(s) que proporcionan un componente de hidroxilo. El (Los) poliol(es) tiene(n) preferentemente de 1 a 6, más preferentemente 2 a 4 grupos hidroxilo por molécula. Alcoholes monofuncionales adecuados incluyen, por ejemplo, eicosanol y alcohol láurico. Polioles adecuados con dos grupos hidroxilo por molécula incluyen dioles tales como 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol), los 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodioles y los ciclohexanodimetanoles correspondientes, dietilenglicol, dipropilenglicol, y dioles tales como productos de bisfenol A alcoxilados, por ejemplo, bisfenol A etoxilado o propoxilado. Polioles adecuados con tres grupos hidroxilo por molécula incluyen trioles tales como trimetilolpropano y 1,1,1-tris(hidroximetil)etano (TME).

Los grupos reticulantes pueden introducirse en el (los) oligómero(s) de poliéster usando dos métodos generales: i) utilizando en el proceso de polimerización para formar un oligómero(s) de poliéster un monómero(s) que lleva(n) un grupo reticulante; o ii) utilizando un monómero(s) que lleva(n) un grupo reactivo que puede hacerse reaccionar con un compuesto que lleva un grupo reticulante y un grupo reactivo correspondiente.

Compuestos que llevan grupos dispersables en agua no iónicos adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos con funcionalidad hidroxilo que contienen óxido de etileno tales como alcoxipolietilenglicoles y polietilenglicoles. Preferentemente, los grupos dispersables en agua iónicos son grupos ácido carboxílico, grupos ácido sulfónico o grupos anión sulfonato. Preferentemente, la incorporación de grupos ácido carboxílico puede producirse teniendo una funcionalidad de ácido carboxílico residual, después de la funcionalización de un oligómero(s) de poliéster con funcionalidad hidroxilo o uso de ácidos con funcionalidad hidroxilo estéricamente impedidos tales como ácido dimetilolpropiónico. Ejemplos de compuestos adecuados son las sales de metales alcalinos de ácidos dicarboxílicos aromáticos sustituidos con ácido sulfónico, por ejemplo, sales de metales alcalinos de ácido 5-sulfo-1,3-bencenodicarboxílico. Particularmente se prefiere ácido sodio-5-sulfoisoftálico (SSIPA).

55 Preferentemente, el contenido de grupo dispersable en agua de sulfonato iónico del (de los) oligómero(s) de poliéster reticulable(s) está en el intervalo de 7,5 a 100 miliequivalentes de grupos dispersables en agua iónicos por 100 g de oligómero(s) de poliéster reticulable(s), más preferentemente de 10 a 75 miliequivalentes por 100 g.

Preferentemente, el valor de ácido del (de los) oligómero(s) de poliéster reticulable(s) está en el intervalo de 3 a 25 mg de KOH/g.

Preferentemente, el (los) oligómero(s) de poliéster reticulable(s) tiene(n) un contenido de poli(óxido de etileno) del 5 al 25 % en peso.

5 Los procesos de polimerización por esterificación para la preparación del (de los) oligómero(s) de poliéster reticulable(s) para su uso en la composición de la invención son muy conocidos en la técnica y no necesitan ser descritos aquí en detalle. Es suficiente decir que normalmente se llevan a cabo en el fundido usando catalizadores tales como catalizadores basados en estaño y con la provisión de eliminación de cualquier agua (o alcohol) formada a partir de la reacción de condensación. Un fundido solidificado está preferentemente en una forma tal como un copo o sólido molido.

10 El (Los) oligómero(s) de poliéster reticulable(s) puede(n) dispersarse en agua usando técnicas muy conocidas en la técnica. Una dispersión acuosa del (de los) oligómero(s) de poliéster reticulable(s) puede prepararse fácilmente añadiendo agua directamente al fundido de oligómero(s) de poliéster reticulable(s) caliente, añadiendo una pre-dispersión acuosa (o disolución de disolvente orgánico) del (de los) oligómero(s) de poliéster a la fase acuosa, o por dispersión del fundido solidificado a partir de la polimerización por condensación directamente en agua.

15 El (Los) oligómero(s) dispersable(s) en agua reticulable(s), si es un oligómero(s) de vinilo, se deriva(n) normalmente de monómero(s) olefínicamente insaturado(s) polimerizable(s) por radicales libres, que también se conocen como monómero(s) de vinilo y pueden contener unidades polimerizadas de una amplia gama de tales monómeros, especialmente aquellos comúnmente usados para preparar aglutinantes para la industria de los recubrimientos. Por un oligómero de vinilo en el presente documento se indica un homo- o co-oligómero de uno o más monómeros de vinilo.

20 Los grupos dispersables en agua hidrófilos pueden introducirse por, por ejemplo i) utilizando en la síntesis del (de los) oligómero(s) de vinilo reticulable(s) un monómero de vinilo que lleva un grupo dispersable en agua hidrófilo (por ejemplo, un ácido monocarboxílico, sulfónico y/o dicarboxílico olefínicamente insaturado, tal como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de β -carboxietilo, ácido fumárico o ácido itacónico, una amida tal como (met)acrilamida, o un poli(óxido de etileno) que contiene monómero de (met)acrilato tal como metoxi((met)acrilato de poli(óxido de etileno)) o un (met)acrilato de hidroxialquilo como (met)acrilato de hidroxietilo HE(M)A, o alternativamente ii) utilizando un oligómero de vinilo precursor que lleva grupos reactivos que posteriormente se hace reaccionar con un compuesto que lleva un grupo dispersable en agua.

30 Los grupos reticulantes pueden introducirse en un oligómero de vinilo usando dos métodos generales: i) utilizando un monómero(s) de vinilo que lleva(n) un grupo reticulante; o ii) utilizando un oligómero de vinilo precursor seleccionado de grupos reactivos y oligómero precursor que posteriormente se hace reaccionar con un compuesto que lleva un grupo reticulante. Un ejemplo de i) es la preparación de un aducto de GMA (metacrilato de glicidilo) y un ácido graso insaturado para formar un metacrilato que lleva un residuo de ácido graso insaturado como grupo reticulante, y entonces usando éste como comonómero en la síntesis por polimerización del oligómero de vinilo reticulable. Un ejemplo de ii) es la formación inicial de un oligómero de vinilo precursor que lleva grupos epóxido empleando GMA como comonómero en la síntesis del oligómero precursor y entonces haciendo reaccionar éste con un ácido graso insaturado, por lo que los grupos ácido y epóxido reaccionan para unir el grupo reticulante del residuo de ácido graso insaturado por enlace covalente.

40 Ejemplos de monómeros de vinilo que pueden usarse para formar un oligómero de vinilo reticulable incluyen, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, isopreno, estireno, α -metilestireno, divinilbenceno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo, haluros de vinilideno tales como cloruro de vinilideno, éteres vinílicos, ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, laurato de vinilo, y ésteres vinílicos de ácido versático tal como VeoVa 9 y VeoVa 10 (VeoVa es una marca registrada de Shell), compuestos de vinilo heterocíclicos, ésteres alquílicos de ácidos dicarboxílicos mono-olefínicamente insaturados (tales como maleato de di-n-butilo y fumarato de di-n-butilo) y, en particular, ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico de fórmula $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{-COOR}^2$ en la que R^1 es H o metilo y R^2 es alquilo o cicloalquilo opcionalmente sustituido de 1 a 20 átomos de carbono (más preferentemente 1 a 8 átomos de carbono), cuyos ejemplos son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-propilo y (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo y sus análogos modificados como Tone M-100 (Tone es una marca registrada de Union Carbide Corporation).

50 Particularmente se prefiere un oligómero(s) de vinilo dispersable(s) en agua reticulable(s) preparado(s) a partir de un sistema de monómeros que comprende al menos 40 % en peso de uno o más monómeros de fórmula $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{-COOR}^2$ como se ha definido anteriormente. Un oligómero de vinilo reticulable preferido tal se define en el presente documento como un oligómero acrílico reticulable. Más preferentemente, el sistema de monómeros contiene al menos el 50 % en peso de tales monómeros, y particularmente al menos el 60 % en peso. El (Los) otro(s) monómero(s) en tal(es) oligómero(s) acrílico(s) (si se usan) puede(n) incluir uno o más de los otros monómeros de vinilo mencionados anteriormente, y/o puede(n) incluir aquellos diferentes a tales otros monómeros. Monómeros particularmente preferidos incluyen (met)acrilato de butilo (todos los isómeros), (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilhexilo, ésteres de ácido (met)acrílico, acrilonitrilo, acetato de vinilo y estireno.

El (Los) oligómero(s) de vinilo reticulable(s) se prepara(n) preferentemente por polimerización por radicales libres, aunque en algunas circunstancias puede utilizarse polimerización aniónica. La polimerización por radicales libres puede realizarse por técnicas conocidas en la técnica, por ejemplo, por polimerización en emulsión, polimerización en disolución, polimerización en suspensión o polimerización en masa.

- 5 Una polimerización por radicales libres de monómero(s) de vinilo para formar un oligómero(s) de vinilo reticulable(s) requerirá el uso de un iniciador(es) que da(n) radicales libres para iniciar la polimerización del monómero de vinilo. Iniciadores que dan radicales libres adecuados incluyen peróxidos inorgánicos tales como persulfato de K, Na o amonio, peróxido de hidrógeno, o percarbonatos; peróxidos orgánicos, tales como peróxidos de acilo que incluyen, por ejemplo, peróxido de benzoílo, hidroperóxidos de alquilo tales como hidroperóxido de t-butilo e hidroperóxido de cumeno; peróxidos de dialquilo tales como peróxido de di-t-butilo; peroxiésteres tales como perbenzoato de t-butilo y similares; también pueden usarse mezclas. Los compuestos de peroxi se usan en algunos casos ventajosamente en combinación con agentes reductores adecuados (sistemas redox) tales como piro-sulfito o bisulfito de Na o K, y ácido iso-ascórbico. También pueden usarse compuestos azoicos tales como azoisobutironitrilo. También pueden emplearse útilmente compuestos metálicos tales como Fe.EDTA (EDTA es ácido etilendiaminatetracético) como parte del sistema de iniciador redox. Es posible usar un sistema de iniciador que se reparta entre las fases acuosa y orgánica, por ejemplo, una combinación de hidroperóxido de t-butilo, ácido iso-ascórbico y Fe.EDTA. La cantidad de iniciador o sistema de iniciador a usar es convencional, por ejemplo, dentro del intervalo del 0,05 al 6 % en peso basado en el peso de monómero(s) de vinilo total(es) usado(s).

- 20 Puede ser deseable controlar el peso molecular del (de los) oligómero(s) de vinilo mediante la adición de un agente de transferencia de cadena al proceso de polimerización por radicales libres. Pueden utilizarse agentes de transferencia de cadena convencionales e incluyen mercaptanos, sulfuros, disulfuros, trietilamina y halocarbonos. En particular, sin embargo, la técnica conocida como polimerización catalítica por transferencia de cadena (CCTP) puede usarse para proporcionar bajos pesos moleculares. En este caso, se lleva a cabo una polimerización por radicales libres usando un iniciador formador de radicales libres y una cantidad catalítica de un complejo de metal de transición seleccionado que actúa de agente catalítico de transferencia de cadena (CCTA), y en particular un complejo de quelato de cobalto seleccionado. Una técnica tal se ha descrito, por ejemplo, en N.S. Enikolopyan et al, J. Polym. Chem. Ed., Vol 19, 879 (1981), documentos US 4526945, US 4680354, EP 0196783 A1, EP 0199436 A1, EP 0788518 A1 y WO 87/03605.

El uso de agentes catalíticos de transferencia de cadena proporciona beneficios importantes tales como

- 30 a) se requieren concentraciones muy bajas de agente catalítico de transferencia de cadena (normalmente 1 a 1000 ppm en peso de monómero de vinilo usado) para obtener el oligómero de bajo peso molecular preferido y que no tengan el olor penetrante frecuentemente asociado a los agentes de transferencia de cadena convencionales; y
- 35 b) el CCTP permite la preparación de un oligómero(s) de vinilo que tiene(n) un PDI más estrecho que puede lograrse por el uso de agentes de transferencia de cadena convencionales para oligómero(s) de bajo Mw. Como se trata anteriormente, el bajo PDI favorece la baja viscosidad en la masa y en disolución (para un Mw dado), que a su vez conduce a tiempo abierto más largo.

El (Los) oligómero(s) de vinilo dispersable(s) en agua reticulable(s) de la composición de la invención tiene(n) preferentemente un valor de ácido en el intervalo de 5 a 15 mg de KOH/g.

- 40 El (Los) oligómero(s) dispersable(s) en agua reticulable(s), si es un oligómero hiperramificado, puede(n) prepararse por polimerización por crecimiento en etapa controlada (condensación) y polimerización por crecimiento de cadenas no controlada (adición). Métodos de preparación de oligómeros hiperramificados o dendríticos se conocen en la técnica y se describen en, por ejemplo, en Tomalia et al (Angewandte Chemie International Edition English, 1990, Vol 29, pp 138-175) y the Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, Volumen Index 1990, pp 46-92.
- 45 Métodos de preparación de oligómero(s) hiperramificado(s) también se revisan en los documentos US 5418301, US 5663247, WO 96/19537, WO 96/13558, US 5270402, US 5136014, US 5183862, WO 93/18079, US 5266106 y US 5834118 y estos métodos están incluidos en el presente documento por referencia.

- 50 El (Los) oligómero(s) hiperramificado(s) reticulable(s) se deriva(n) frecuentemente de un núcleo (o molécula de núcleo) que tiene uno o más grupos reactivos al que se añaden grupos sucesivos de moléculas de ramificación y/o de extensores de cadena que tienen al menos dos grupos reactivos para formar ramificaciones. Cada grupo sucesivo de moléculas de ramificación y/o de extensores de cadena normalmente se conoce como una generación. Las ramificaciones pueden entonces ser cadenas terminadas por la adición de una molécula(s) de terminador de cadena que tiene un grupo reactivo que es reactivo hacia un grupo reactivo en la ramificación. Alternativamente, las ramificaciones pueden prepararse primero y unirse juntas después para dar el (los) oligómero(s) hiperramificado(s).

- 55 El tamaño, forma (por ejemplo, forma esferoide, de panal, cilíndrica o elipsoide) y las propiedades del (de los) oligómero(s) hiperramificado(s) pueden controlarse por la elección de la molécula de núcleo, el número de generaciones, el grado de ramificación y la elección y cantidad de moléculas de extensor de cadena y terminador de cadena empleada.

- 5 Ejemplos de moléculas de núcleo incluyen, pero no se limitan a, moléculas que tienen uno o más grupos ácido carboxílico (incluyendo ácidos carboxílicos monofuncionales que tienen al menos dos grupos hidroxilo tales como ácido dimetilolpropiónico), grupos amina (incluyendo amoniaco, aminas polifuncionales, tales como etilendiamina, polietileniminas lineales y/o ramificadas), grupos haluro, grupos hidroxilo (incluyendo alcoholes mono- y polifuncionales tales como pentaeritritol, dipentaeritritol, alquilglucósidos, neopentilglicol, tris(hidroximetil)etano, trimetilolpropano (TMP), bis-TMP, sorbitol, manitol, sacáridos, alcoholes de azúcar, 1,1,1-tris-(4'-hidroxifenil)-etano, alcohol 3,5-dihidroxi-bencílico) o grupo epóxido.
- 10 Ejemplos de moléculas de extensor de cadena incluyen, pero no se limitan a, diisocianatos, dietilendiimina, dioles y anhídridos carboxílicos. Ejemplos de moléculas de ramificación incluyen, pero no se limitan a, por ejemplo, alcohol 3,5-dihidroxi-bencílico; ácidos carboxílicos monofuncionales que tienen al menos dos grupos hidroxilo, tales como ácido dimetilolpropiónico, y ácido dimetilolbutanoico, diácidos con funcionalidad hidroxilo (o sus ésteres) tales como ésteres de aspartato, ácido 5-hidroxi-isoftálico, pero también pueden obtenerse indirectamente, por ejemplo, mediante dos adiciones de Michael de un éster de acrilato o acrilonitrilo a un grupo funcional de amina primaria, o mediante reacción de un anhídrido funcional de ácido carboxílico tal como anhídrido trimelítico (TMA) con un grupo funcional OH, que produce un grupo funcional diácido.
- 15 Ejemplos de moléculas de terminador de cadena incluyen, pero no se limitan a, moléculas mono-funcionales (u oligómeros) que llevan, por ejemplo, grupos epóxido, isocianato, hidroxilo, tiol, carboxilato, anhídrido carboxílico, éster, amidas, fosfatos, amino, sulfonato y ácido carboxílico (tales como ácido benzoico y ácido (met)acrílico, que reaccionan con los grupos reactivos en la periferia del (de los) oligómero(s) hiperramificado(s).
- 20 Grupos reactivos adecuados de las moléculas usadas en la preparación del (de los) oligómero(s) hiperramificado(s) normalmente incluyen, pero no se limitan a, hidroxilo, ácido carboxílico, epóxido, amina, alilo, acrilóilo, ésteres carboxílicos, anhídridos carboxílicos, silanos, nitrilos (que después de la reducción dan aminas) y oxazolininas.
- 25 Los grupos reticulantes y/o dispersables en agua hidrófilos pueden introducirse en el (los) oligómero(s) hiperramificado(s) usando dos métodos generales: i) utilizando en el proceso de polimerización para formar un oligómero(s) hiperramificado(s), una molécula de ramificación, una molécula de extensor de cadena y/o molécula de terminador de cadena que lleva un grupo reticulante y/o grupos dispersables en agua hidrófilos; o ii) utilizando un compuesto que lleva grupos reactivos seleccionados y que el compuesto se hace posteriormente reaccionar con un compuesto que lleva un grupo reticulante y/o grupos dispersables en agua hidrófilos.
- 30 Preferentemente, el (los) oligómero(s) hiperramificado(s) reticulable(s) tiene(n) un contenido de poli(óxido de etileno) del 7 al 38 % en peso y más preferentemente 12 al 35 % en peso.
- La composición acuosa de la invención también incluye un polímero(s) disperso(s) en ella que no es un oligómero(s) dispersable(s) en agua reticulable(s) y preferentemente tiene un peso molecular promedio en peso medido \geq 110.000 Daltons, en el presente documento llamado un "polímero disperso" por comodidad.
- 35 Preferentemente, el peso molecular promedio en peso medio (Mw) del (de los) polímero(s) disperso(s) en la dispersión de polímero acuosa está en el intervalo de 110.000 a 6.000.000, más preferentemente en el intervalo de 150.000 a 2.000.000 y especialmente en el intervalo de 250.000 a 1.500.000 Daltons. Si el (los) polímero(s) disperso(s) está(n) completamente previamente reticulado(s), su Mw será infinito. Por tanto, en algunos casos, la síntesis para formar el (los) oligómero(s) reticulable(s) da, además del oligómero de bajo peso molecular, una cantidad de material de peso molecular muy alto. Para los fines de la presente invención, tal material de peso molecular muy alto, producido *in situ*, debe considerarse un polímero disperso.
- 40 El Mw del (de los) polímero(s) disperso(s) puede ser $<$ 110.000 Daltons, con la condición de que no sea reticulable.
- El (Los) polímero(s) disperso(s) puede(n), por ejemplo, ser un polímero de vinilo, poliuretano, poliéster, poliéter, poliamida, poliepóxido o una mezcla de los mismos. El (Los) polímero(s) disperso(s) también puede(n) ser un híbrido de dos o más tipos de polímero diferentes tales como polímeros de uretano-acrílicos (como se describen en, por ejemplo, el documento US 5137961), polímeros de epoxi-acrílicos y polímeros de poliéster-acrílicos. El (Los) polímero(s) disperso(s) también puede(n) ser un híbrido orgánico-inorgánico, por ejemplo, partículas de sílice injertadas con un polímero(s) de vinilo. Preferentemente, el (los) polímero(s) disperso(s) es (son) un polímero de vinilo. Por supuesto, también pueden usarse mezclas de polímeros dispersos. El (Los) polímero(s) disperso(s) puede(n) prepararse como se ha descrito anteriormente para el (los) oligómero(s) reticulable(s).
- 45 El (Los) polímero(s) disperso(s) puede(n) ser formador(es) de película o no formador(es) de película a temperatura ambiente.
- 50 Preferentemente, el (los) polímero(s) disperso(s) tiene(n) una Tg medida (usando DSC) que está preferentemente en el intervalo de -50 a 300 °C, y más preferentemente en el intervalo de 25 a 200 °C y especialmente en el intervalo de 35 a 125 °C. Si el (los) polímero(s) disperso(s) es (son) un polímero de vinilo, el polímero de vinilo puede ser un polímero secuencial, es decir, el polímero de vinilo tendrá más de una Tg. Se prefiere especialmente un polímero de vinilo que tenga del 10 al 50 % en peso de una parte blanda con una Tg medida en el intervalo de -30 a 20 °C y 50 al 90 % en peso de una parte dura con una Tg medida en el intervalo de 60 a 110 °C. Esta combinación proporciona
- 55

una ventaja adicional de resistencia a la pegajosidad mejorada del recubrimiento resultante, especialmente cuando se usan niveles de co-disolvente del 0 al 15 % en peso, más preferentemente 0 al 5 % en peso y lo más preferentemente 0 al 3 % en peso de la composición acuosa. La pegajosidad es el fenómeno muy conocido de sustratos recubiertos que están en contacto tendiendo a adherirse inaceptablemente entre sí, por ejemplos, puertas y ventanas en sus marcos respectivos, particularmente cuando están bajo presión, como por ejemplo en paneles apilados.

Preferentemente, el (los) polímero(s) disperso(s) tiene(n) un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 25 a 1000 nm, más preferentemente 50 a 600 nm, más preferentemente 100 a 500 nm, y especialmente en el intervalo de 150 a 450 nm. El (Los) polímero(s) disperso(s) puede(n) también tener una distribución del tamaño de partícula polimodal.

Preferentemente, la composición acuosa de la invención comprende del 7 al 40 % en peso y más preferentemente del 10 al 30 % en peso de un polímero(s) disperso(s).

El (Los) polímero(s) disperso(s) puede(n) contener opcionalmente grupos ácidos. El valor de ácido preferido del (de los) polímero(s) disperso(s) depende del tipo y peso molecular del (de los) oligómero(s) reticulable(s) y (si está presente) el tipo de co-disolvente usado. Si el (los) oligómero(s) reticulable(s) es (son) hidrófilo(s), el co-disolvente (si se usa) es preferentemente también de una naturaleza hidrófila y se prefiere un valor de ácido bajo del (de los) polímero(s) disperso(s) (preferentemente inferior a 40, más preferentemente inferior a 30, especialmente inferior a 24, más especialmente inferior a 19 y lo más especialmente inferior a 15 mg de KOH/g). Si, sin embargo, se usa un oligómero reticulable hidrófobo, por ejemplo sin grupos dispersables, el co-disolvente es preferencialmente de una naturaleza hidrófoba (si está en absoluto presente) y, por lo tanto, pueden ser tolerados valores de ácido mucho más altos (hasta un valor de ácido de 160, más preferentemente hasta un valor de ácido de 125, lo más preferentemente hasta un valor de ácido de 100 mg de KOH/g) del (de los) polímero(s) disperso(s) para dar las propiedades deseadas.

El (Los) polímero(s) disperso(s) puede(n) contener opcionalmente grupos hidroxilo. Si el (los) polímero(s) disperso(s) es (son) un polímero de vinilo que comprende monómeros (met)acrílicos polimerizados, entonces el contenido de grupos hidroxilo en el polímero de vinilo es preferentemente inferior al 1,0 % en peso, más preferentemente inferior al 0,5 % en peso y lo más preferentemente inferior al 0,2 % en peso basado en el peso del polímero de vinilo.

El (Los) polímero(s) disperso(s) puede(n) contener opcionalmente grupos amida (pudiendo obtenerse tales grupos, por ejemplo, de monómeros con funcionalidad amida tales como (met)acrilamida). Si el (los) polímero(s) disperso(s) es (son) un polímero de vinilo que comprende monómeros de (met)acrilamida polimerizados, entonces el contenido de grupo amida en el polímero de vinilo es preferentemente inferior al 3,0 % en peso, más preferentemente inferior al 1,5 % en peso y lo más preferentemente inferior al 0,6 % en peso basado en el peso del polímero de vinilo.

El (Los) polímero(s) disperso(s) puede(n) contener opcionalmente grupos promotores de la adhesión en húmedo tales como grupos acetacetoxi, grupos amina o urea (opcionalmente sustituidos), por ejemplo, grupos ureido cíclicos, grupos imidazol, grupos piridina, grupos hidrazida o semicarbazida.

El (Los) polímero(s) disperso(s) puede(n) contener opcionalmente grupos reticulantes que permiten la reticulación del (de los) polímero(s) disperso(s), acelerando así la velocidad de secado y mejorando las propiedades del recubrimiento final (por ejemplo, resistencia a productos químicos y resistencia al rayado).

Preferentemente, una parte significativa de cualquier reacción de reticulación solo tiene lugar después de la aplicación de la composición de recubrimiento acuosa a un sustrato, para evitar un peso molecular excesivo formado en la composición de la invención antes de tal aplicación (por reticulado previo) que puede conducir a la formación de película alterada y a una disminución en la resistencia al agua.

En una realización de la invención, el (los) polímero(s) disperso(s) puede(n) estar completamente o parcialmente previamente reticulado(s,) mientras que estén presentes en la composición de recubrimiento acuosa de la invención y antes de la aplicación de un recubrimiento. Preferentemente, el (los) polímero(s) disperso(s) está(n) parcialmente previamente reticulado(s). Si el (los) polímero(s) disperso(s) es (son) un polímero(s) de vinilo disperso(s), la reticulación previa puede lograrse usando monómeros poliinsaturados durante la síntesis del polímero de vinilo tales como metacrilato de alilo, ftalato de dialilo, di(met)acrilato de tripropilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol y propanotriacrilato de trimetilol. El metacrilato de alilo es el más preferido. Alternativamente, pueden usarse niveles de iniciador muy bajos, conduciendo a la transferencia de cadena al (a los) polímero(s) de vinilo disperso(s) y, por tanto, al injerto y Mw alto. Otras formas para generar la reticulación previa en un polímero(s) de vinilo disperso(s) es (son) incluir el uso de monómero(s) que lleva(n) grupos que pueden reaccionar entre sí durante la síntesis para efectuar la reticulación previa, por ejemplo, metacrilato de glicidilo y ácido acrílico.

Polímero(s) de vinilo disperso(s) particularmente preferidos(s) es (son) polímero(s) acrílico(s) preparado(s) a partir de monómeros acrílicos como se ha descrito anteriormente.

En una realización preferida, el (los) polímero(s) disperso(s) es (son) un polímero(s) de vinilo que comprende(n):

I. 15 al 80 % en peso de estireno y/o α -metilestireno;

II. 0 al 50 % en peso de uno o más de (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de ciclohexilo y (met)acrilato de n-butilo;

5 III. 0 al 7 % en peso, más preferentemente 0 al 3,5 % en peso, de un monómero(s) de vinilo que contiene(n) un grupo(s) ácido carboxílico;

IV. 0 al 10 % en peso, más preferentemente 0 al 5 % en peso, de un monómero(s) de vinilo que contiene(n) un grupo(s) que se dispersa(n) en agua no iónico(s);

V. 5 al 40 % en peso de un monómero(s) de vinilo distinto(s) de como en I a IV, VI y VII;

10 VI. 0 al 5 % en peso de un monómero(s) de vinilo que contiene(n) grupos promotores de la adhesión en húmedo o reticulantes (excluyendo cualquiera dentro del alcance de III y VII); y

VII. 0 al 8 % en peso, más preferentemente 0 al 4 % en peso, y lo más preferentemente 0,5 al 3 % en peso, de un monómero de vinilo polietilénicamente insaturado,

en la que I) + II) se añaden hasta al menos el 50 % y I + II + III + IV + V + VI + VII se añaden hasta el 100 %.

15 Métodos de preparación del (de los) polímero(s) disperso(s) acuoso(s) se revisan en the Journal of Coating Technology, volumen 66, número 839, páginas 89-105 (1995) y Emulsion Polymerisation and Emulsion Polymers, P. Lovell, M.S. El-Aasser, John Wiley, 1997 y estos métodos están incluidos en el presente documento por referencia. Cualquier variante publicada del proceso de polimerización por emulsión puede utilizarse para preparar el (los) polímero(s) disperso(s), que incluye(n) el uso de técnicas de polimerización en emulsión sembrada para controlar el
20 tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula, polimerización secuencial y técnica de alimentación de potencia (capítulo 23 en "Emulsion Polymers and Emulsion Polymerisation" D R Basset and AE Hamielec, ACS Symposium Series No 165, 1981).

25 Preferentemente, el (los) polímero(s) disperso(s) es (son) de coloides estables y también se desea que la estabilidad del coloide se mantenga durante el mayor tiempo posible en el proceso de secado, ya que la pérdida rápida de estabilidad del coloide pueden conducir a un fin prematuro del tiempo abierto. Como la composición de recubrimiento final puede contener frecuentemente co-disolventes y especies iónicas disueltas (por ejemplo, de la disolución de pigmentos y de la presencia de agentes neutralizantes), se desea que la estabilidad del coloide del (de los) polímero(s) disperso(s) sea adecuada para resistir a cualquier influencia desestabilizante de estos componentes. La estabilidad del coloide puede lograrse mediante la adición de tensioactivos en cualquier etapa durante la preparación de la composición acuosa de la invención. Pueden obtenerse niveles más altos de estabilidad del coloide uniendo
30 químicamente o uniendo parcialmente grupos estabilizantes hidrófilos tales como grupos poli(óxido de etileno) a la superficie de partículas de polímero(s) disperso(s). Tensioactivos adecuados y grupos estabilizantes se describen en "Non Ionic Surfactants-Physical Chemistry" (MJ Schick, M Dekker Inc. 1987), "Polymer Colloids" (Buscall, Corner & Stageman, Elsevier Applied Science Publishers 1985), (DH Craig, Journal of Coatings Technology 61, no. 779, 48, 1989) y el documento EP 0317258.

35 La combinación de oligómero(s) reticulable(s) y polímero(s) disperso(s) se prepara lo más convenientemente mezclando físicamente las dispersiones acuosas correspondientes. Un método alternativo es preparar el (los) oligómero(s) reticulable(s) en disolución de disolvente orgánico y dispersar esta disolución directamente en un polímero(s) disperso(s) acuoso(s). Otro método es introducir el (los) oligómero(s) reticulable(s) en una reacción de polimerización acuosa libre de radicales que se usa para producir el (los) polímero(s) disperso(s).

40 El (Los) oligómero(s) reticulable(s) también puede(n) diluirse con diluyente reactivo (por ejemplo, monómeros de vinilo) en cualquier etapa de su preparación y entonces dispersarse en agua que contiene un polímero(s) disperso(s), seguido de polimerización del diluyente reactivo en presencia del (de los) oligómero(s) reticulable(s) y el (los) polímero(s) disperso(s). Opcionalmente, dependiendo de la naturaleza del diluyente reactivo, puede no requerirse polimerización adicional del diluyente reactivo antes del uso en un recubrimiento.

45 Alternativamente, el (los) oligómero(s) reticulable(s) y polímero(s) disperso(s) puede(n) combinarse preparando una forma de polvo seco redispersable del (de los) polímero(s) disperso(s), y dispersando luego el polvo seco redispersable directamente en una dispersión acuosa del (de los) oligómero(s) reticulable(s). Métodos de preparación de los polvos secos redispersables a partir de las emulsiones de polímero se describen, por ejemplo, en los documentos US 5.962.554, DE 3323804 y EP 0398576.

50 En una realización preferida de la invención, el (los) oligómero(s) reticulable(s) y el (los) polímero(s) disperso(s) son compatibles en el secado de la composición acuosa. Preferentemente, el (los) oligómero(s) reticulable(s) y el (los) polímero(s) disperso(s) dan películas claras tras la formación de la película después del recubrimiento de la composición acuosa sobre un sustrato.

Preferentemente, las relaciones en peso del material sólido de oligómero(s) dispersable(s) en agua reticulado(s) con respecto al (a los) polímero(s) disperso(s) están en el intervalo de 10:90 a 50:50, más preferentemente en el intervalo de 15:85 a 40:60, todavía más preferentemente en el intervalo de 20:80 a 35:65.

5 Preferentemente, la composición acuosa de la invención comprende 3 al 68 % en peso, más preferentemente 3 al 60 % en peso, lo más preferentemente 20 al 57 % en peso y especialmente 45 al 55 % en peso de un pigmento(s) con un índice de absorción de aceite ≤ 25 g de aceite / 100 g de pigmento.

10 Preferentemente, el índice de absorción de aceite del pigmento(s) es ≤ 20 g de aceite, más preferentemente ≤ 18 g de aceite y lo más preferentemente ≤ 16 g de aceite / 100 g de pigmento. El índice de absorción de aceite se determina por el método de espátula de paleta ISO 787, parte 5. El (Los) pigmento(s) puede(n) ser cualquier pigmento conocido en la técnica y es (son) preferentemente un pigmento inorgánico. Ejemplos de pigmentos inorgánicos incluyen, pero no se limitan a, óxidos metálicos tales como dióxidos de titanio, óxidos de cinc, óxidos de hierro, óxidos de cobalto y óxidos de cromo; suspensiones de polvo metálico tales como oro y aluminio; colores de tierra tales como sienas, ocre y marrones oscuros; y cromatos de plomo. El pigmento inorgánico más preferido es el dióxido de titanio (rutilo).

15 Los pigmentos orgánicos incluyen pigmentos minerales tales como negro de carbón.

20 Se ha encontrado que las características físicas de los pigmentos tales como su índice de absorción de aceite influyen en la reología. Otras características incluyen el índice de absorción de agua. Preferentemente, el (los) pigmento(s) tiene(n) un índice de absorción de agua ≤ 40 cm³, más preferentemente ≤ 35 cm³, lo más preferentemente ≤ 30 cm³ y especialmente ≤ 28 cm³ por 100 g de pigmento, cuando se mide usando el procedimiento dado más adelante.

Los índices de absorción de aceite y de agua pueden influirse por el tamaño de partícula y cualquier tratamiento superficial de los pigmentos.

25 La concentración en volumen del pigmento (PVC), como se define más adelante a partir de la composición de recubrimiento acuosa de la invención, está preferentemente en el intervalo del 1 al 48 %, más preferentemente 1 al 36 %, lo más preferentemente 2 al 26 %, especialmente 5 al 24 % y lo más especialmente 17 al 23 %.

30 La composición de la invención también puede comprender dispersantes de pigmento. Los dispersantes de pigmento pueden afectar las propiedades de absorción de aceite y de agua de los pigmentos, además de influir en cualquier interacción oligómero-pigmento. Ejemplos de dispersantes de pigmento incluyen, pero no se limitan a, la gama Disperbyk™ de Byk Chemistry tales como Disperbyk™ 181, Disperbyk™ 190; Lactimon™ WS, la gama Borch Gen™ de Borchers tales como Borch Gen™ NA 20; la gama Dispers™ de Tego tales como Dispers™ 715W, EFKA-1101-1503, EFKA-5010-5244, EFKA-4008-4800; la gama Nuosperse™ de Sasol; lecitina de soja; Triton™ 165 y Triton™ 405X de Dow Chemical; la gama Orotan™ de Rohm & Haas, tal como Orotan™ 731SD, Orotan™ 1124; la gama Solsperse™ de Avecia Additives, tal como Solsperse™ 20000, Solsperse™ 27000; Pigmentverteiler A de BASF; Hydropalat™ 1706 de Cognis; y Coatex™ A122 de Coatex.

35 Los dispersantes de pigmento, si están presentes, tienen preferentemente un Mw ≥ 3000 , más preferentemente ≥ 5000 Daltons.

Los dispersantes de pigmento, si están presentes, comprenden preferentemente 0,1 al 10 % en peso, más preferentemente 0,2 al 5 % en peso de la composición acuosa de la invención.

40 Gamas de espesantes están disponibles para composiciones de recubrimiento acuosas. Los espesantes newtonianos se definen como espesantes que tienen una viscosidad que es independiente de la tasa de cizallamiento. Ejemplos de espesantes newtonianos incluyen, pero no se limitan a, Acrysol™ RM 1020 y Acrysol™ RM 2020 (Rohm & Haas); y Nuvis™ FX 1070 (Sasol Servo).

45 Espesantes que presentan una viscosidad reducida a medida que aumenta el cizallamiento se conocen como espesantes pseudoplásticos o de fluidización por cizallamiento. Los espesantes que presentan un aumento en la viscosidad a medida que aumenta el cizallamiento se conocen como espesantes de espesamiento por cizallamiento. Los espesantes tixotrópicos fluidizan por cizallamiento, sin embargo, cuando la tensión de cizallamiento se retira, la viscosidad inicial solo se restaura durante un periodo de tiempo. Ejemplos de espesantes tixotrópicos incluyen, pero no se limitan a, Acrysol™ TT 935 (Rohm & Haas); Rheo™ 3000 y Thixol™ 53L (Coatex); y Viscalex™ VG2 (Ciba Specialty Chemicals).

50 El comportamiento de viscosidad-cizallamiento de estos espesantes se describe en "Handbook of Elementary Rheology" por Howard A. Barnes (ISBN 0-9538032-0-1), Capítulo 5, 19-24 y Capítulo 15.8, 131; en "Paint, Flow and Pigment dispersions" por Temple C. Patton, John Wiley & Sons (ISBN 0-471-03272-7), Capítulo 1, 2-9; y en "Additives for Coatings", Johan Bieleman, Wiley-VCH (ISBN 3-527-29785-5), Capítulo 3, 11-13.

55 También es posible clasificar espesantes como espesantes asociativos y no asociativos. Los espesantes no asociativos aumentan la viscosidad global de la fase continua de la composición. Ejemplos de espesantes no

asociativos incluyen derivados de celulosa tales como éteres de celulosa; hidroxietilcelulosas hidrófobamente modificadas (HMHEC) y polímeros solubles en agua tales como poli(óxidos de etileno), poli(alcoholes vinílicos), poliacrilamidas y poliuretanos basados en poli(óxidos de etileno).

5 Los espesantes asociativos reducen el nivel de fluidización por cizallamiento. Ejemplos de espesantes asociativos incluyen polímeros solubles en agua, en particular polímeros solubles en agua modificados de forma hidrófoba tales como copolímeros de bloque de óxido de etileno-uretano hidrófobamente modificados (HEUR) y emulsiones solubles en álcali hidrófobamente modificadas (HASE).

Los HEUR y las HMHEC tienden a ser principalmente no iónicos y las HASE tienden ser aniónicas en la naturaleza.

10 Recubrimientos y propiedades de la reología se revisan en Organic Coatings, Science and Technology, Vol 2, Capítulo 19 y 35, Z.W Wicks, F.N. Jones, S.P. Pappas, John Wiley & Sons ISBN 0-471-59893-3(v 2).

El comportamiento similar a newtoniano de la composición de la invención es beneficioso para el tiempo abierto y, aunque se prefiere comportamiento newtoniano real, es aceptable un grado limitado de comportamiento pseudoplástico dentro de intervalos especificados.

15 Los espesantes similares a newtonianos se definen como espesantes que cuando se añaden a una formulación estándar como se describe más abajo para el Ejemplo 1; con cantidades idénticas de componentes 1 a 7; en una cantidad para dar una viscosidad de 1.000 a 5.000 mPa.s (medida con un viscosímetro de Brookfield DV-11⁺, husillo N.º 4, a 6 rpm y a 23 +/- 2 °C), tienen una relación de cizallamiento en el intervalo de 1 a 20, más preferentemente en el intervalo de 1 a 15, y lo más preferentemente en el intervalo de 1 a 10, donde la relación de cizallamiento se define como la relación de las viscosidades de formulación medidas a una tasa de cizallamiento de 10 s⁻¹ y a 1.000 s⁻¹, más preferentemente a una tasa de cizallamiento de 10 s⁻¹ y a 5.000 s⁻¹, y lo más preferentemente a una tasa de cizallamiento de 10 s⁻¹ y a 10.000 s⁻¹ (medida con un reómetro AR 2000N de TA Instruments).

20 El (Los) espesante(s) para su uso en la composición de la invención comprende(n) preferentemente un espesante(s) similar(es) a newtoniano(s), opcionalmente en combinación con un espesante(s) tixotrópico(s). El término similar a newtoniano en el presente documento incluye newtoniano.

25 En una realización de la invención, la composición acuosa comprende preferentemente 0,1 al 10 % en peso, más preferentemente 0,2 al 8 % en peso y lo más preferentemente 0,3 al 6 % en peso y especialmente 0,5 al 4 % en peso de un espesante(s) similar(es) a newtoniano(s).

30 En otra realización de la invención, la composición acuosa comprende preferentemente 0,1 al 10 % en peso, más preferentemente 0,2 al 8 % en peso, lo más preferentemente 0,3 al 6 % en peso y especialmente 0,5 al 4 % en peso de un espesante(s) tixotrópico(s).

Más preferentemente, la composición de la invención comprende una combinación de un espesante(s) similar(es) a newtoniano(s) y tixotrópico(s) en una relación en el intervalo de 95:5 a 30:70, más preferentemente 90:10 a 50:50.

35 Lo más preferentemente, la composición de la invención tiene un comportamiento similar a newtoniano y esto se define como la composición de la invención que tiene una relación de cizallamiento en el intervalo de 1 a 20, más preferentemente en el intervalo de 1 a 15 y lo más preferentemente en el intervalo de 1 a 10, donde la relación de cizallamiento se define como la relación de las viscosidades medidas de la composición a una tasa de cizallamiento de 10 s⁻¹ y a 1.000 s⁻¹, más preferentemente a una tasa de cizallamiento de 10 s⁻¹ y a 5.000 s⁻¹, y lo más preferentemente a una tasa de cizallamiento de 10 s⁻¹ y a 10.000 s⁻¹ (medida con un TA Instruments AR 2000N Rheometer).

40 La composición de la invención también puede comprender 0,01 al 1 % en peso, más preferentemente 0,02 al 0,5 % en peso, de agentes de nivelación y/o aditivos de flujo, tales como aditivos de nivelación de poliacrilato; acetobutirato de celulosa; siliconas y fluorotensioactivos tales como la gama Fluowet™.

45 Un co-disolvente, como es muy conocido en la técnica de los recubrimientos, es un disolvente orgánico empleado en una composición acuosa para controlar y dirigir las características de secado y para mejorar el proceso de formación de películas de los mismos. La composición de la invención puede contener un único co-disolvente o una mezcla de co-disolventes. Más preferentemente, la composición de la invención contiene co-disolvente o una mezcla de co-disolventes en una concentración ≤ 10 %, más preferentemente ≤ 5 %, lo más preferentemente ≤ 3 % y lo más especialmente 0 % en peso basado en la composición de la invención. Preferentemente, el co-disolvente tiene un peso molecular inferior a 200 g/mol. El co-disolvente puede ser disolvente orgánico incorporado o usado durante la preparación del (de los) oligómero(s) reticulable(s) y/o el (los) polímero(s) disperso(s), o pudo haber sido añadido durante la formulación de la composición acuosa.

55 Una ventaja de la presente invención es que el co-disolvente puede (si se usa); si como es frecuentemente requerido por motivos ambientales y de seguridad, estar presente a concentraciones muy bajas debido a la naturaleza plastificante del (de los) oligómero(s) reticulable(s). Preferentemente, la relación de co-disolvente con respecto a agua es inferior a 0,8, más preferentemente inferior a 0,4, lo más preferentemente inferior a 0,2 y especialmente

- inferior a 0,1. Una consideración importante cuando se elige un co-disolvente es si el co-disolvente es o no compatible con el (los) oligómero(s) reticulable(s) y/o el (los) polímero(s) disperso(s) y el efecto de cualquier co-disolvente que se reparte (y el reparto del co-disolvente en la fase (acuosa) de oligómero frente a las partículas de polímero disperso es preferentemente $> 1/1$, más preferentemente $> 2/1$ y lo más preferentemente $> 3/1$). Si el co-disolvente es más compatible con el (los) polímero(s) disperso(s), se hinchará el polímero disperso, aumentando así la viscosidad global. Preferentemente, cualquier co-disolvente presente en la composición acuosa de la invención es más compatible con el (los) oligómero(s) reticulable(s) que con el (los) polímero(s) disperso(s), de manera que el (los) polímero(s) disperso(s) experimenta poca, si alguna, hinchazón por el co-disolvente.
- El proceso de secado de una composición de la invención aplicada puede dividirse en cuatro etapas, concretamente los periodos de tiempo necesarios para lograr respectivamente recubrimientos libres de polvo, libres de adhesividad, duros al tocar con el pulgar y lijables usando las pruebas descritas en el presente documento.
- Preferentemente, el tiempo libre de polvo es ≤ 5 horas, más preferentemente ≤ 2 horas y todavía más preferentemente ≤ 50 minutos.
- Preferentemente, el tiempo libre de adhesividad es ≤ 20 horas, más preferentemente ≤ 12 horas, todavía más preferentemente ≤ 9 horas y lo más preferentemente ≤ 8 horas.
- Preferentemente, el tiempo duro al tocar con el pulgar es ≤ 48 horas, más preferentemente ≤ 24 horas, más preferentemente inferior a 16 horas, especialmente ≤ 12 horas y lo más especialmente ≤ 10 horas.
- Preferentemente, el recubrimiento resultante es lijable en el plazo de 72 horas, más preferentemente en el plazo de 48 horas, todavía más preferentemente en el plazo de 24 horas y especialmente en el plazo de 16 horas.
- La viscosidad en equilibrio de la composición de recubrimiento acuosa es un método adecuado para ilustrar las características de secado de la composición de recubrimiento acuosa. Por la viscosidad en equilibrio de una composición acuosa a una tasa de cizallamiento particular y el contenido de sólidos se indica la viscosidad medida cuando la composición acuosa se ha sometido a la tasa de cizallamiento particular durante un tiempo suficiente para garantizar que la medición de la viscosidad haya alcanzado un valor constante.
- Si la composición va a permanecer aplicable y trabajable durante el secado, es necesario que su viscosidad en equilibrio no supere límites definidos durante el proceso de secado y, por lo tanto, durante un intervalo de contenidos de sólidos. Por consiguiente, el (los) oligómero(s) dispersable(s) en agua reticulable(s) que se usa(n) en la presente invención no dan un pico de viscosidad de inversión de la fase significativo, si dan alguno, durante el proceso de secado cuando el sistema se invierte de uno en el que el agua es la fase continua a uno en el que la fase continua es una mezcla de oligómero(s) dispersable(s) en agua reticulable(s), disolvente y opcionalmente (parte de) agua.
- Preferentemente, la composición de la invención tiene una viscosidad en equilibrio ≤ 500 Pa.s, durante los primeros 10 minutos, más preferentemente durante los primeros 13 minutos, lo más preferentemente durante los primeros 17 minutos y especialmente durante los primeros 21 minutos de secado cuando se mide usando cualquier tasa de cizallamiento en el intervalo de $0,01 \pm 0,005$ a $900 \pm 5 \text{ s}^{-1}$ y a 23 ± 2 °C.
- Más preferentemente, la composición de la invención tiene una viscosidad en equilibrio de ≤ 400 Pa.s, más preferentemente ≤ 200 Pa.s y especialmente ≤ 100 Pa.s cuando se mide como se ha definido anteriormente.
- Más preferentemente, la viscosidad en equilibrio se mide usando cualquier tasa de cizallamiento en el intervalo de $0,1 \pm 0,05$ a $100 \pm 5 \text{ s}^{-1}$ y a 23 ± 2 °C.
- Preferentemente, el contenido de sólidos de la composición de recubrimiento acuosa cuando se determina la viscosidad en equilibrio está en el intervalo del 20 al 50 %, más preferentemente en el intervalo del 20 al 55 %, y especialmente en el intervalo del 20 al 60 % en peso de la composición.
- La composición de recubrimiento acuosa de la invención puede aplicarse a una variedad de sustratos que incluyen madera, cartón, metal, piedra, hormigón, vidrio, tela, cuero, papel, plástico, espuma y similares, por cualquier método convencional que incluye aplicación con brocha, inmersión, recubrimiento por flujo, pulverización y similares. Son, sin embargo, particularmente útiles para proporcionar recubrimientos sobre sustratos de madera y cartón. El medio de vehículo acuoso se elimina por secado natural o secado acelerado (aplicando calor) para formar un recubrimiento.
- Por consiguiente, en otra realización de la invención, se proporciona un recubrimiento que puede obtenerse a partir de una composición de recubrimiento acuosa de la presente invención.
- En otra realización de la presente invención se proporciona un sustrato recubierto con una composición de recubrimiento acuosa de la presente invención.
- En otra realización más de la invención se proporciona un método de recubrimiento de un sustrato usando una composición de recubrimiento acuosa de la presente invención.

La composición de recubrimiento acuosa de la invención puede contener otros componentes convencionales, algunos de los cuales han sido mencionados anteriormente; ejemplos incluyen pigmentos, colorantes, sustancias de relleno tales como sulfato de bario, aminas (terciarias), ceras, sales de polifosfato, emulsionantes, tensioactivos, plastificantes, espesantes (incluyendo espesantes no newtonianos o no tixotrópicos), estabilizadores del calor, agentes de nivelado, agentes contra la formación de cráteres, cargas, inhibidores de la sedimentación, absorbentes de UV, antioxidantes, dispersantes, agentes de flujo, promotores de la adhesión, antiespumantes, co-disolventes, agentes humectantes; tales como pueden usarse en sistemas de aglutinantes convencionales; y similares introducidos en cualquier etapa del proceso de producción o posteriormente. Es posible incluir una cantidad de óxido de antimonio en las dispersiones para potenciar las propiedades retardantes del fuego. Opcionalmente, pueden añadirse agente(s) de reticulación externo(s) que tiene(n) grupos funcionales reactivos como se ha descrito anteriormente a la composición acuosa de la invención.

En particular, las composiciones de recubrimiento acuosas de la invención, si el (los) polímero(s) disperso(s) es (son) auto-oxidable(s), incluyen ventajosamente un sal(es) secante(s). Las sales secantes son muy conocidos para la materia por mejorar adicionalmente el curado en sustancias formadoras de película insaturadas. En términos generales, las sales secantes son jabones metálicos que son sales de metales tales como cobalto, manganeso, circonio, plomo, neodimio, lantano y calcio; y ácidos carboxílicos de cadena larga. El nivel de sal(es) secante(s) en la composición normalmente es aquel para proporcionar una cantidad de metal(es) dentro del intervalo del 0,01 al 0,5 % en peso basado en el peso de oligómero(s) y/o polímero(s) disperso(s) auto-oxidable(s).

Pueden añadirse aceleradores secantes a las sales secantes. Aceleradores secantes adecuados incluyen 2,2'-bipiridilo y 1,10-fenantrolina.

Si se desea la dispersión acuosa de la invención, puede usarse en combinación con otras dispersiones o disoluciones de polímero, que no son según la invención.

La presente invención se ilustra ahora por referencia a los siguientes ejemplos. A menos que se especifique de otro modo, todas las partes, porcentajes y relaciones son en base en peso.

25 Métodos de prueba:

Tiempo abierto:

Para probar el tiempo abierto de las composiciones acuosas preparadas como se describe en los ejemplos más adelante, la composición acuosa se aplicó usando una brocha o un rodillo al área superior (aproximadamente 30x60 cm marcado con cinta adhesiva en el área inferior) de un panel de madera imprimada (50x60 cm) [un tablero de fibra de densidad media no poroso disponible de Aartsbouw BV, Waalwijk, Los Países Bajos] a un espesor de película húmeda de 110 a 130 µm que se comprobó en puntos al azar en la película con un medidor de espesor de película húmeda. Se quitó la cinta adhesiva y se determinó el tiempo abierto después de 5 minutos y a intervalos de 5 minutos aplicando una capa de pintura fresca de aproximadamente 15x20 cm adyacente al área recubierta. Posteriormente, el área total de aprox 50x15 cm se volvió a aplicar con una brocha semi-húmeda, sumergida en pintura (Monoblock no 12, cerdas puras/poliéster 5408-12).

Se consideró que el tiempo abierto había pasado una vez que la composición llevada sobre la brocha ya no formaba una capa homogénea con el recubrimiento sobre el sustrato, con la condición de que el nivel de resistencia que encuentra la brocha no debe aumentar significativamente y que no deben producirse diferencias visibles significativas en el flujo en las diversas áreas que han vuelto a recubrirse (cuando se compara con las primeras área que han vuelto a recubrirse). El tiempo abierto también se considera que es aquel momento en el tiempo después del cual no se cumple una de estas condiciones.

De esta forma se estableció el intervalo aproximado de tiempo para el tiempo abierto y entonces este método se repitió a intervalos de 2 minutos para determinar el tiempo abierto con más exactitud. Las mediciones se llevaron a cabo a niveles de humedad relativa de 44 +/- 2 % y temperaturas de 23 +/- 2 °C.

45 Tiempo de secado:

Para probar las etapas de secado libre de polvo, libre de adhesividad y duro al tocar con el pulgar de las composiciones acuosas preparadas en los ejemplos como se describen más adelante, la composición acuosa se aplicó a una placa de vidrio a un espesor de película húmeda de 80 µm. Se realizaron las pruebas de tiempo de secado a intervalos de tiempo regulares a niveles de humedad relativa de 44 +/- 2 % y temperaturas de 23 +/- 2 °C.

50 Tiempo libre de polvo:

El tiempo libre de polvo se determinó dejando caer un trozo de lana de algodón (aproximadamente 1 cm³, es decir, 0,1 g) sobre la película que está secándose desde una distancia de 25 cm. Si una persona pudo soplar inmediatamente el trozo de lana de algodón del sustrato sin dejar lana o marcas en o sobre la película, se consideró que la película estaba libre de polvo.

Tiempo libre de adhesividad:

5 El tiempo libre de adhesividad se determinó poniendo un trozo de lana de algodón (aproximadamente 1 cm³, 0,1 g) sobre la película que está secándose y colocando una placa de metal (con un diámetro de 2 cm) y entonces un peso de 1 kg sobre el trozo de lana de algodón (durante 10 segundos). Si el trozo de lana de algodón pudo quitarse del sustrato a mano sin dejar lana o marcas en o sobre la película, se consideró que la película estaba libre de adhesividad.

Tiempo duro al tocar con el pulgar:

10 El tiempo duro al tocar con el pulgar se determinó poniendo la placa de vidrio recubierta sobre una balanza y se presionó el pulgar sobre el sustrato con una presión de 7 kg. Entonces, el pulgar se giró 90° bajo esta presión. Si la película no se dañó, el recubrimiento se secó hasta el nivel de sustrato y se consideró que estaba duro al tocar con el pulgar.

Capacidad para ser lijado

15 La capacidad para ser lijado se corresponde con la dureza de un recubrimiento en el momento en el que un recubrimiento puede ser lijado apropiadamente. La composición preparada en los ejemplos descritos más adelante se aplicó a un trozo de madera a un espesor de película húmeda de 120 µm. El recubrimiento se desgastó a mano con papel de lija (delicadeza del grano P150) a intervalos de tiempo regulares a niveles de humedad relativa de 50 +/- 5 %, temperaturas de 23 +/- 2 °C y un flujo de aire ≤ 0,1m/s. Cuando no hubo obstrucción significativa (o el recubrimiento empezó a desprender polvo), se consideró que el recubrimiento era lijable.

Viscosidad:

20 Todas las mediciones de viscosidad se realizaron en tanto i) un reómetro AR2000N de TA Instruments, usando geometrías de cono y placa y/o placa y placa, dependiendo de la viscosidad de la muestra que fuera a medirse (se usó una unidad de calentamiento/enfriamiento de Peltier en la placa inferior para controlar la temperatura) como ii) un viscosímetro de Brookfield DV-II+, husillo N.º 4.

Viscosidad en equilibrio

25 Las mediciones de la viscosidad en equilibrio se realizaron con una placa y placa (diámetro 15 m, hueco 500 µm, a 23 +/- 2 °C). Todas las composiciones se usaron al nivel de sólidos al que se prepararon y no se diluyeron a niveles de sólidos más bajos.

30 Etapa 1: Se proporcionaron tres cartas de prueba con recubrimientos de espesor de película idéntico. Los recubrimientos se aplicaron con una varilla de alambre de 120 µm y el espesor de película real (y su uniformidad) se comprobó con una galga de película húmeda, 20 a 370 µm, de Braive Instruments. Las cartas se secaron bajo condiciones idénticas en un entorno donde el flujo de aire era < 0,1 m/s.

35 Etapa 2: Se usó una carta de prueba para determinar el aumento de sólidos en el tiempo. El peso de la película se monitorizó en el tiempo, empezando poco después de la aplicación de la película. Después de calcular el contenido de sólidos en cada medición, pudo construirse una curva de tiempo-sólidos y se calculó una línea de tendencia para los sólidos de la película en función del tiempo de secado.

40 Etapa 3: Se usaron las otras dos cartas de prueba para determinar la viscosidad en equilibrio en el tiempo: se raspó aproximadamente cada 5 minutos una muestra de una carta de prueba (en orden al azar) y la viscosidad de esta muestra se midió a tasas de cizallamiento representativas, por ejemplo a 0,1 s⁻¹, 1 s⁻¹, 10 s⁻¹ y 100 s⁻¹. Las mediciones continuaron durante 90 minutos, a menos que no pudieran realizarse adecuadamente el muestreo reproducible de las cartas de prueba dentro de ese periodo de tiempo (debido a, por ejemplo, secado de la película para alcanzar el tiempo libre de polvo).

Determinación del peso molecular

45 Se realizaron análisis de cromatografía de exclusión molecular (GPC) para la determinación de los pesos moleculares de polímeros en un GPC Alliance Waters 2690 con dos columnas de PL-gel consecutivas (tipo Mixed-C, l/d = 300/7,5 mm) usando tetrahidrofurano (THF) como eluyente a 1 cm³/min y usando un detector del índice de refracción Alliance Waters 2410. Se disolvieron muestras correspondientes a aproximadamente 16 mg de material sólido en 8 cm³ de THF, y las mezclas se agitaron hasta que las muestras se habían disuelto. Las muestras se dejaron sin tocar durante al menos 24 horas para el "desenrollado" completo y posteriormente se filtraron (Gelman Acrodisc 13 o 25 mm Ø CR PTFE; 0,45 µm) y se dispusieron en una unidad de inyector automático del GPC. Se usó un conjunto de patrones de poliestireno (analizados según DIN 55672) para calibrar el GPC.

Todas las especies con un peso molecular inferior a 1000 Daltons son ignoradas cuando se calculan el Mw y PDI para los oligómeros reticulables. Cuando se usan Daltons en la presente solicitud para dar los datos de peso molecular (g/mol), debe entenderse que esto no es un peso molecular verdadero, sino un peso molecular medido contra patrones de poliestireno como se ha descrito anteriormente.

Solubilidad en agua

La solubilidad en agua del (de los) oligómero(s) reticulable(s) se determinó del siguiente modo:

5 Se dispersó una muestra de un oligómero reticulable en agua y se diluyó con agua/amoniaco al 10 % sólidos y el pH se ajustó al pH deseado, dentro de un intervalo de 2 a 10, y entonces la dispersión se centrifugó durante 5 horas a 21000 rpm a 23 +/- 2 °C en una centrifuga Sigma 3K30 (21.000 rpm se corresponde con una fuerza centrífuga de 40.000 g). El pH elegido debe ser el pH donde se espera que el oligómero reticulable sea más soluble, por ejemplo, frecuentemente un pH de aproximadamente 9 es adecuado para las dispersiones estabilizadas aniónicas y un pH de aproximadamente 2 es frecuentemente adecuado para dispersiones estabilizadas catiónicas. Después de la centrifugación se tomó una muestra del líquido sobrenadante y se evaporó durante 1 hora a 150 °C para determinar el contenido de sólidos del líquido sobrenadante. El porcentaje de solubilidad en agua se calculó dividiendo la cantidad de sólidos (g) del sobrenadante entre el total de la cantidad de sólidos en la muestra y multiplicando por 100.

Dureza superficial

15 Se determinó la dureza de König siguiendo DIN 53157 NEN5319 usando equipo de medición de dureza de Erichsen. Los valores se dan en segundos y cuanto más alto sea el valor, más duro es el recubrimiento.

Absorción de agua del pigmento

20 El índice de absorción de agua de un pigmento (por ejemplo, dióxido de titanio) se determinó por un método recomendado por Tioxide Europe y comprende la valoración del pigmento con agua en presencia de una cantidad predeterminada de Calgon PT de tal forma que puedan distinguirse dos puntos finales separados. Éstos fueron (a) la cantidad del valorante requerido para justamente humedecer 100 g de pigmento y (b) la cantidad de valorante requerida para dar una dispersión fluida que es el valor tomado para la absorción de agua.

25 El pigmento (50 +/- 0,1 g) se añadió a un frasco de vidrio seco de 200 cm³. Se pipeteó una disolución al 5 % de Calgon PT (4 cm³, hexametáfosfato de sodio (polifosfato de sodio) o Calgon N pirofosfato de tetrapotasio; disuelto en 95 gramos de agua) en el frasco y también se añadió aproximadamente la mitad de la cantidad esperada de agua mediante una bureta. Los componentes se mezclaron minuciosamente durante 1 minuto. Se añadió agua en incrementos de 0,2 cm³ con mezcla rigurosa durante aproximadamente 0,5 minutos entre las adiciones. El primer punto final se produce cuando el pigmento se acaba de humedecer, normalmente con formación de una gran bola de pasta y se define como cm³ de Calgon + [cm³ de agua x 2].

30 (b) Entonces, la bola de pasta se rompe con una espátula y se añaden 2 cm³ de agua. Se hicieron incrementos adicionales de agua (0,5 cm³), reduciéndose a 0,2 cm³ a medida que se aproximaba al segundo criterio de valoración, y la pasta se agitó vigorosamente entre adiciones.

35 El segundo criterio de valoración y el final producidos se toman cuando una línea regular suave (no un patrón de "raspa de arenque") se expuso temporalmente sacando la punta de una espátula horizontalmente por encima del fondo del frasco inmediatamente después de haberse inclinado 60° de la vertical. La suspensión debe justamente fluir de nuevo sobre el vidrio seco así expuesto. El segundo criterio de valoración se definió como: Calgon (cm³) + [agua (cm³) x 2]

Un pigmento con una absorción de agua conocida debe probarse por el mismo procedimiento al mismo tiempo e informarse los resultados para el pigmento en prueba con respecto a estos resultados para el patrón.

Absorción de aceite del pigmento

40 La absorción de aceite del pigmento se midió usando ISO 787 parte 5.

Concentración en volumen del pigmento

La concentración en volumen de pigmento se define como el volumen de pigmento sólido / (volumen de pigmento sólido + volumen de oligómero sólido + volumen de polímero disperso sólido).

45 El volumen es igual a masa / densidad. La densidad del (de los) oligómero(s) disperso(s) en agua reticulable(s) usado en el presente documento es 1 gcm⁻³. En general, las densidades del (de los) oligómero(s) reticulable(s) variaron entre 1 y 1,1 gcm⁻³ y se toman, por tanto, con el fin de cálculo como 1 gcm⁻³. La densidad del (de los) polímero(s) disperso(s) usado(s) en el presente documento es 1 gcm⁻³. En general, las densidades del (de los) polímero(s) disperso(s) variaron entre 1 y 1,1 gcm⁻³ y se toman, por tanto, con el fin de cálculo como 1 gcm⁻³.

Materiales y abreviaturas usadas:

50 AMP 95 = 2-amino-2-metil-1-propanol, Angus Chemical Company; 95 % en agua
AMP 90 = 2-amino-2-metil-1-propanol, Angus Chemical Company; 90 % en agua

Dehydran™ 1293 = antiespumante disponible de Cognis, 10 % en butilglicol

Surfynol™ 104E = agente humectante disponible de Air Products, 50 % en etilenglicol

NeoCryl™ BT-24 = dispersante de pigmento disponible de NeoResins 100 % de material sólido

Disperbyk™ 190 = dispersante de pigmento disponible de Byk-Chemie 40 % en agua

5 Tioxide™ RHD-2 = dióxido de titanio disponible de Huntsman-Tioxide

índice de absorción de aceite 18 g/100 g de pigmento

índice de absorción de agua 28 cm³/100 g de pigmento

densidad = 4,05 gcm⁻³

Tioxide™ TR-50 = dióxido de titanio disponible de Huntsman-Tioxide

10 índice de absorción de aceite 33 g/100 g de pigmento

índice de absorción de agua 44 cm³/100 g de pigmento

densidad = 3,71 gcm⁻³

Kronos™ 2044 = dióxido de titanio disponible de Kronos

índice de absorción de aceite 38 g/100 g de pigmento

15 índice de absorción de agua 47 cm³/100 g de pigmento

densidad = 3,6 gcm⁻³

Kronos™ 2190 = dióxido de titanio disponible de Kronos

índice de absorción de aceite 18 g/100 g de pigmento

índice de absorción de agua 25 cm³/100 g de pigmento

20 densidad = 4,1 gcm⁻³

Tioxide™ TR-92 = dióxido de titanio disponible de Huntsman-Tioxide

índice de absorción de aceite 18 g/100 g de pigmento

índice de absorción de agua 28 cm³/100 g de pigmento

densidad = 4,05 gcm⁻³

25 Borchigel™ L75N = (1:1) espesante pseudoplástico disponible de Borchers (25 % en agua)

Acrysol™ RM-1020 = espesante similar a newtoniano disponible de Rohm & Haas, (20 % en butildiglicol/agua 12,5/87,5)

Rheo™2000 = espesante tixotrópico disponible de Coatex (30 % en agua)

Ejemplo 1

30 Preparación de una mezcla de polioli alquídico X1

Un matraz redondo de 2 l, equipado con un agitador y un termómetro, se cargó con dietanolamina (247,56 g) y metóxido de sodio (2,54 g). La mezcla se calentó a 100 °C hasta que se disolvió el metóxido de sodio. Entonces se añadió aceite de girasol (1248,08 g) dando una mezcla de reacción turbia. La agitación de la mezcla de reacción turbia a 100 a 110 °C continuó hasta que se obtuvo una mezcla de reacción clara y se logró una conversión de al menos el 85 %, como se ha determinado por valoración de la funcionalidad amina residual en el producto con ácido clorhídrico acuoso. La mezcla resultante se enfrió entonces a 70 °C antes de añadir ácido fosfórico (1,81 g) y agitación durante 15 minutos. La mezcla de polioli alquídico (X1) se enfrió a temperatura ambiente y se guardó bajo nitrógeno. La conversión fue del 90,2 %.

Preparación de oligómero de uretano A1 (auto-oxidable) auto-reticulable, y su dispersión DA1

40 Un matraz redondo de 1 l, equipado con un agitador y un termómetro, se cargó con ácido dimetilolpropiónico (19,36 g), 1-metil-2-pirrolidinona (92,5 g), 1,4-ciclohexanodimetanol (8,97 g), metoxipolietilenglicol, Mn ~ 750, disponible de

5 La Porte (18,87 g), y la mezcla de poliol alquídica X1 (260,43 g) en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agitó hasta que se obtuvo una disolución transparente. A una temperatura máxima de 25 °C se alimentó toluenodisocianato (99,89 g) en esta mezcla de reacción sin superar una temperatura del reactor de 50 °C. Después de completarse esta alimentación, la mezcla de reacción se calentó a 80 °C y se agitó a esta temperatura durante 1 hora. El oligómero de uretano alquídico libre de isocianato resultante se enfrió entonces a aproximadamente 70 °C, y se diluyó con éter monometílico de dipropilenglicol (Dowanol DPM) (51,38 g). Posteriormente se añadió N-dimetiletanolamina (10,27 g) y la mezcla se agitó durante 15 minutos. Entonces se añadió agua (155,43 g) y la temperatura se redujo a 55 a 60 °C. La pre-dispersión resultante se agitó durante 15 minutos adicionales.

10 La pre-dispersión resultante (600 g), a 55 a 60 °C, se dispersó en agua (752,88 g; 45 a 50 °C), durante 60 minutos y bajo una atmósfera de nitrógeno. Después de completarse la adición, la dispersión final se agitó durante 15 minutos adicionales, se enfrió a temperatura ambiente, se filtró sobre un tamiz de 200 de malla y se guardó bajo nitrógeno. La dispersión DA1 tuvo un contenido de sólidos del 25 % en peso y un pH de 6,9. Análisis de GPC de A1: Mw = 2990; PDI = 1,93

Polímero de vinilo P1 disperso (NeoCryl™ TX200)

15 NeoCryl™ TX200 es una emulsión acrílica de alto peso molecular obtenible de Avecia BV, Los Países Bajos. NeoCryl es una marca registrada de Avecia.

Preparación de una mezcla de la dispersión de oligómero DA1 y polímero disperso P1 = A1P1

20 Un matraz redondo de 500 cm³, equipado con un agitador, se cargó con DA1 (171,2 g) en una atmósfera de nitrógeno, se añadió una sal secante Durham™ VX 74 (0,44 g de Elementis Pigments) y posteriormente se añadió la dispersión P1 (155,9 g) mientras se agitaba la mezcla. La mezcla se agitó durante 20 minutos adicionales a temperatura ambiente. Esta mezcla tuvo un contenido de sólidos del 37,4 % en peso, y un pH de 7,6.

Composiciones de pintura pigmentadas que comprenden A1P1 con espesantes y pigmentos.

25 Un frasco de 500 cm³, equipado con un agitador, se cargó con los componentes enumerados en la Tabla 1 a continuación. El Ejemplo comparativo 1 B es la formulación de referencia citada anteriormente.

Tabla 1

Componentes (g)	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1A	Ejemplo comparativo 1B
1. A1P1	65,7	65,7	65,7
2. Agua	5,9	5,9	6,9
3. AMP 95	0,2	0,2	0,2
4. Dehydran™ 1293	1,5	1,5	1,5
5. Surfynol™ 104E	0,4	0,4	0,4
6. NeoCryl™ BT-24	3,2	3,2	3,2
7. Tioxide™ RHD-2	23,1	23,1	-
8. Tioxide™ TR-50	-	-	22,2
9. Borchigel™ L75N	-	1,7	1,4
10. Acrysol™ RM-1020	5,0	-	-
Concentración en volumen de pigmento	17 %	17 %	17,7 %
Viscosidad a bajo cizallamiento (mPa.s) ¹ 6 rpm	3300	4000	4500
Viscosidad (Pa.s) ² a tasa de cizallamiento 10 s ⁻¹	1,175	2,19	2,363
Viscosidad (Pa.s) ² a tasa de cizallamiento 10.000 s ⁻¹	0,314	0,0483	0,0529
Relación de cizallamiento	3,7	45,3	44,7
Tiempo abierto (min)	19	15	13

ES 2 603 082 T3

Componentes (g)	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1A	Ejemplo comparativo 1B
Tiempo libre de adhesividad (h)	9	11	8
Tiempo libre de polvo (min)	45	-	20
Tiempo duro al tocar con el pulgar (h)	12	-	4
¹ Viscosidad determinada por un viscosímetro Brookfield DV-II+, husillo N.º 4			
² Viscosidad determinada por un reómetro AR2000N de TA Instruments			
Desarrollo de dureza de König			
4 h 23 +/- 3 °C	14	-	20
4 días 23 +/- 3 °C	32	-	27
16 h 52 °C	24	-	27

Se midió la viscosidad en equilibrio del Ejemplo 1 y se da a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2:

		Tasa de cizallamiento 0,1 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 1,0 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 10 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 100 s ⁻¹
Tiempo (min)	Sólidos calculados (%)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)
0	49,6	18,3	3,5	0,9	0,5
2	51,2	22,7	3,8	1,3	0,7
7,5	55,5	34,6	7,9	2,5	1,2
13	59,8	80,1	17,8	4,9	2,4
18	63,8	427	80,2	21,5	10,1
23	67,7	42000	13000	1400	215
30	73,3	13000	4000	340	55
35	77,2	270000	160000	8300	1600

5 Ejemplo 2:

Preparación de una dispersión de un oligómero de vinilo reticulable DA2

A un matraz redondo equipado con un condensador, termómetro y agitador mecánico se cargaron 890,9 partes de agua y 5,5 partes de Sulfopon™ 101P (de Surfactant Specialities Private Limited). Esta mezcla se calentó a 80 °C. A 80 °C se añadió el 10 % de una alimentación de monómero que consiste en 286,9 partes de agua, 16,5 partes de Sulfopon™ 101P, 32,9 partes de laurilmercaptano, 98,8 partes de Bisomer™ MPEG 550MA (de Laporte Performance Chemicals), 65,9 partes de diacetona-acrilamida, 230,5 partes de metacrilato de iso-butilo y 263,4 partes de metacrilato de etilo y 30 % de una alimentación de catalizador que consiste en 2,0 partes de persulfato de amonio y 96,8 partes de agua.

5 minutos después de la adición de las alimentaciones iniciales, el resto de las alimentaciones de monómero y de catalizador se añadió durante un periodo de 60 minutos. Al final de la adición de la alimentación de monómero se usaron 10,0 partes de agua para aclarar el tanque de alimentación que luego se añadió al reactor. Una temperatura de 80 °C se mantuvo durante 30 minutos después de que se añadieran 2,1 partes de una mezcla al 30 % en peso de hidroperóxido de t-butilo en agua y 12,9 partes de una disolución al 5 % en peso de ácido iso-ascórbico en agua. La mezcla se mantuvo a 80 °C durante otros 30 minutos, después de lo cual la muestra se enfrió a temperatura

ambiente. A temperatura ambiente se añadieron 2 partes de Proxel™ Ultra10 (de Avecia Limited), seguido de 23,7 partes de dihidrazida adípica.

La emulsión DA2 resultante tuvo un contenido de sólidos del 35 % en peso.

Preparación del polímero disperso híbrido de uretano-acrilato P2

5 Etapa 1:

Un matraz redondo de 1 l, equipado con un agitador y un termómetro, bajo una atmósfera de nitrógeno se cargó con 1-metil-2-pirrolidiona (100,00 g), ácido dimetilolpropanoico (24,00 g), dicitclohexilmetanodiisocianato (Desmodur™ W, de Bayer; 152,68 g) y Priplast™ 3192 (Uniqema; 223,33 g). La mezcla de reacción se calentó a 55 °C. Se añadió la primera porción de catalizador (0,05 g de octoato de estaño) y la temperatura se aumentó a 90 a 95 °C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. Entonces se añadió la segunda porción de catalizador (0,05 g de octoato de estaño) y la mezcla se mantuvo a 90 °C durante una hora adicional. Se encontró que la concentración de isocianato de la mezcla era del 4,68 %. Entonces, el prepolímero de uretano terminado con isocianato resultante (490,05 g) se enfrió a 70 °C y se neutralizó con trietilamina (17,75 g). Entonces, la mezcla de reacción se diluyó con metacrilato de n-butilo (196 g) y la mezcla se homogeneizó durante 15 minutos a 65 °C.

15 Etapa 2:

Un matraz redondo de 2 l, equipado con un agitador y termómetro bajo una atmósfera de nitrógeno, se cargó con una fase acuosa que consistía en agua (1045,77 g) y metacrilato de n-butilo (174,00 g). El prepolímero de uretano preparado en la Etapa 1 (625 g) (que se mantuvo a 60 a 65 °C) se alimentó en la fase acuosa durante un periodo de 1 hora, mientras que se mantenía la temperatura del contenido del reactor por debajo de 30 °C. Después de completarse la alimentación de prepolímero, la mezcla se agitó durante 5 minutos adicionales. Entonces se extendió la cadena de la dispersión de uretano mediante la adición de una disolución acuosa al 64,45 % de hidrato de hidracina (N₂H₄.H₂O; 11,23 g en 25,00 g de H₂O) y la temperatura se dejó sin rumbo durante 10 minutos. Se alcanzó una temperatura del reactor de 30 °C. Posteriormente se añadió una disolución acuosa al 5 % de iniciador de hidroperóxido de t-butilo (18,20 g) y una disolución acuosa al 1 % de ácido etilendiaminatetraacético férrico (4,63 g) a la mezcla de reacción. La polimerización por radicales libres empezó mediante la adición de una disolución acuosa al 1 % de ácido isoascórbico (45,24 g). La mezcla de reacción se dejó sin rumbo hasta la temperatura pico, 51 °C. Entonces se añadió una cantidad adicional de la disolución acuosa de ácido isoascórbico (45,24 g). La mezcla de reacción se homogeneizó durante 15 minutos, luego se enfrió hasta temperatura ambiente, se filtró y se recogió. La dispersión de P2 tuvo un contenido de sólidos del 37,4% % en peso y un pH de 7,6.

30 Preparación de una mezcla de dispersión de oligómero DA2 y polímero disperso P2 = A2P2

Un matraz redondo de 1 l, equipado con un agitador, se cargó con DA2 (355,9 g) bajo una atmósfera de nitrógeno y posteriormente se añadió la dispersión P2 (500 g) mientras se agitaba la mezcla. La mezcla se agitó durante 20 minutos adicionales a temperatura ambiente. La mezcla tuvo un contenido de sólidos del 36,4 % en peso, y un pH de 6,8. Posteriormente se añadió amoníaco (10 % en agua) hasta que el pH alcanzó 8,9.

35 Composición de pintura pigmentada que comprende A2P2 con espesantes y pigmentos

Un frasco de 500 cm³, equipado con un agitador, se cargó con los componentes enumerados en la Tabla 3 a continuación. El Ejemplo comparativo 2 es la formulación de referencia citada anteriormente.

Tabla 3

Componentes (g)	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 2
1. A2P2	63,0	60,2
2. Agua	9,3	9,1
3. AMP-90	-	0,2
4. Dehydran™ 1293	1,5	1,6
5. Surfynol™ 104E	-	0,7
6. Disperbyk™ 190	0,9	-
7. NeoCryl™ BT24	-	3,3
8. Kronos™ 2190	24,9	-

ES 2 603 082 T3

Componentes (g)	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 2
9. Kronos™ 2044	-	24,3
10. Borchigel™ L75N (1:1)	-	0,5
11. Rheo™ 2000	0,4	-
Concentración en volumen de pigmento	20,7 %	20,5 %
Viscosidad a bajo cizallamiento (mPa.s) ¹ 6 rpm	3600	4600
Tiempo abierto (min)	9	4
Tiempo libre de polvo (min)	10	10
Tiempo libre de adhesividad (min)	15	15
Tiempo duro al tocar con el pulgar (min)	45	20
Capacidad para ser lijada (min)	180	100
¹ Viscosidad determinada por un viscosímetro Brookfield DV-II+, husillo N.º 4		
Desarrollo de dureza de König		
4 h 23 +/- 3 °C	64	67
4 días 23 +/- 3 °C	76	73
16 h 52 °C	73	77

La relación de cizallamiento para el Ejemplo 2 fue 19,6 [con viscosidades medidas a las tasas de cizallamiento de 10 s⁻¹ y 10.000 s⁻¹] y la relación de cizallamiento fue 8,7 [con viscosidades medidas a las tasas de cizallamiento de 10 s⁻¹ y 1.000 s⁻¹].

- 5 Se midió la viscosidad en equilibrio del Ejemplo 2 y se da a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4:

Tiempo (min)	Sólidos calculados (%)	Tasa de cizallamiento 0,1 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 1,0 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 10 s ⁻¹	Tasa de cizallamiento 100 s ⁻¹
		Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)
0	48,8	17,8	7,1	2,2	0,6
2	50,1	45,6	12,4	3,1	0,7
7	53,7	299	51,7	9	1,8
12	57,7	1400	230	36	6,6
17	61,9	7000	1000	156	25
22	66,4	100000	8600	1200	140
28,5	72,7	400000	34000	3100	619

Ejemplo 3:Preparación de un oligómero hiperramificado auto-reticulable disperso (aducto poli-alcoxilado de metoxipoli(etilenglicol 750)/anhídrido succínico) DA3:Etapas 1: Preparación de un metoxi-poli(etilenglicol) con funcionalidad ácido carboxílico.

5 Un matraz redondo de 2 l, equipado con agitador, se cargó con metoxi-poli(etilenglicol) (Mn aprox. 750; 1323,53 g) y anhídrido succínico (176,47 g) en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se calentó a 120 °C y se agitó a esta temperatura hasta que había reaccionado todo el anhídrido, como se juzga a partir del espectro de infrarrojos de la mezcla de reacción (los grupos anhídrido normalmente muestran dos absorciones a 1785 cm⁻¹ y 1865 cm⁻¹, que desaparecieron y fueron sustituidas por una nueva absorción del carbonilo del éster a 1740 cm⁻¹). El producto líquido claro se enfrió entonces a 50 °C y se recogió. El producto solidificó cuando se dejó sin alterar a temperatura ambiente.

Etapas 2:

15 Un matraz de reactor de 2 litros, dotado de un agitador, un termómetro y un condensador dotado de una trampa de condensado de Dean-Stark, se cargó con poliol Boltorn™ H20 (de Perstorp AB; 182,28 g), el aducto de metoxipoli(etilenglicol) como se preparó anteriormente en la Etapa 1 (351,33 g), Prifac™ 8961 (ácido graso de aceite de girasol, de Uniqema; 345,96 g) y Fastcat™ 2005 (cloruro estannoso (II), de Elf-Atochem; 0,25 g) en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se calentó a 230 °C y se recogió agua. La mezcla se mantuvo a 230 °C hasta que se obtuvo un valor de 6,1 mg de KOH/g de poliéster. Entonces, el oligómero A3 se enfrió a 50 °C, se recogió y se guardó bajo nitrógeno.

Etapas 3:

20 Un matraz redondo de 1 l, equipado con un agitador y un termómetro, se cargó con una porción de 181,8 g del oligómero hiperramificado reticulable A3 preparado en la Etapa 2 anterior, y el reactor se purgó con nitrógeno. Entonces se añadieron 1-metil-2-pirrolidinona (50 g), éter monometílico de dipropilenglicol (18,2 g) y DAPRO™ 5005 (de Elementis Specialties) (4,55 g) y el contenido del reactor se agitó durante 15 minutos a 50 °C. Entonces se añadió N-dimetiletanolamina (2,42 g) y la mezcla se agitó durante 15 minutos adicionales a 50 °C. Finalmente, se añadió lentamente agua caliente (50 °C; 197,5 g) a la mezcla, mientras que la temperatura se mantuvo a 50 °C. La dispersión DA3 final se homogeneizó durante 15 minutos adicionales, luego se enfrió a temperatura ambiente, se filtró y se guardó bajo nitrógeno. La dispersión de oligómero de poliéster DA3 tuvo un contenido de sólidos del 40 % en peso y el pH fue 7,7.

Preparación de un polímero de vinilo disperso secuencial P3

30 Un reactor de vidrio redondo de 2 l, equipado con agitador, termómetro y rompedores de la corriente vorticial, se cargó con agua desmineralizada (990,94 g), laurilsulfato de sodio (30 %, 0,55 g) y bicarbonato sódico, (4,44 g) en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó mientras se agitaba a 80 °C y entonces se añadió una disolución de persulfato de amonio (0,89 g) en agua desmineralizada (5,00 g). En un embudo de goteo se preparó una mezcla de monómero agitando metacrilato de metilo (140,48 g), acrilato de n-butilo (207,71 g) y ácido acrílico (7,11 g). Se añadió 10 % de esta mezcla al reactor a 80 °C. El resto se alimentó en el reactor durante un periodo de 40 minutos a 85 °C. Se añadió al mismo tiempo el contenido de un embudo de goteo separado, que contenía agua desmineralizada (20,00 g), persulfato de amonio (0,36 g) y laurilsulfato de sodio al 30 % (11,62 g). El contenido del reactor se mantuvo a 85 °C durante 30 minutos. Se preparó una segunda mezcla de monómero en un embudo de goteo que consistía en metacrilato de metilo (464,91 g), acrilato de n-butilo (57,37 g) y ácido acrílico (10,66 g). La mezcla se alimentó al reactor después del periodo de 30 minutos en 60 minutos. Se añadió al mismo tiempo el contenido de un embudo de goteo separado, que contenía agua desmineralizada (30,00 g), persulfato de amonio (0,53 g) y laurilsulfato de sodio al 30 % (17,44 g). El contenido del reactor se mantuvo a 85 °C durante 45 minutos y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. El pH se ajustó a 8 a 8,5 con 12,5 % de amoniaco acuoso. El producto resultante P3 se filtró y se recogió. El contenido de sólidos de este látex es del 46,2 %. El látex de polímero de vinilo, que es un látex de polímero acrílico, tiene un tamaño de partícula de 228 nm y un pH de 8,1.

Preparación de una mezcla de dispersión de oligómero DA3 y polímero disperso P3 = A3P3

50 Un matraz redondo de 1 l, equipado con un agitador, se cargó con DA3 (300 g) en una atmósfera de nitrógeno y posteriormente se añadió la dispersión P3 (605,8 g) mientras se agitaba la mezcla. La mezcla se agitó durante 20 minutos adicionales a temperatura ambiente. La mezcla tuvo un contenido de sólidos del 44,3% en peso y un pH de 7,6. Posteriormente se añadió amoniaco (10 % en agua) hasta que el pH alcanzó 9,2

Composición de pintura pigmentada que comprende A3P3 con espesantes y pigmentos

Un frasco de 500 cm³, equipado con un agitador, se cargó con los componentes enumerados en la Tabla 5 a continuación. El Ejemplo comparativo 3 es la formulación de referencia que se citó anteriormente.

Tabla 5

Componentes (g)	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 3
1. A3P3	77,3	75,1
2. Agua	5,5	5
3. AMP-90	-	0,1
4. Dehydran™ 1293	1,3	1,4
5. Surfynol™ 104E	-	0,5
6. Disperbyk™ 190	0,5	-
7. NeoCryl™ BT24	-	1,8
8. Tioxide™ TR-92	14,8	-
9. Kronos™ 2044	-	13,4
10. Borchigel™ L75N (1:1)	-	2,7
11. Rheo™ 2000	0,6	-
Concentración en volumen de pigmento	9,6 %	9,6 %
Viscosidad a bajo cizallamiento (mPa.s) ¹ 6 rpm	4000	3600
Tiempo abierto (min)	9	6
Tiempo libre de polvo (min)	5	5
Tiempo libre de adhesividad (min)	45	15
Tiempo duro al tocar con el pulgar (min)	300	160
¹ Viscosidad determinada por un viscosímetro Brookfield DV-II+, husillo N.º 4		
Desarrollo de dureza de König:		
4 h 23 +/- 3 °C	4 h TA	4 h TA
4 días 23 +/- 3 °C	4 días TA	4 días TA
16 h 52 °C	16 h 52 °C	16 h 52 °C

5 La relación de cizallamiento para el Ejemplo 3 fue 11,3 [con viscosidades medidas a tasas de cizallamiento de 10 s^{-1} y 10.000 s^{-1}] y la relación de cizallamiento fue 7,4 [con viscosidades medidas a tasas de cizallamiento de 10 s^{-1} y 1.000 s^{-1}].

Se midió la viscosidad en equilibrio del Ejemplo 3 y se da a continuación en la Tabla 6.

Tabla 6

		Tasa de cizallamiento $0,1 \text{ s}^{-1}$	Tasa de cizallamiento $1,0 \text{ s}^{-1}$	Tasa de cizallamiento 10 s^{-1}	Tasa de cizallamiento 100 s^{-1}
Tiempo (min)	Sólidos calculados (%)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)
0	50	28,9	4,7	0,9	0,2
2	51,5	51	8,2	1,6	0,4
8	56,3	166	28,4	5,6	1,4

ES 2 603 082 T3

		Tasa de cizallamiento $0,1 \text{ s}^{-1}$	Tasa de cizallamiento $1,0 \text{ s}^{-1}$	Tasa de cizallamiento 10 s^{-1}	Tasa de cizallamiento 100 s^{-1}
Tiempo (min)	Sólidos calculados (%)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)	Viscosidad (Pa.s)
12	59,7	995	159	27,9	6,8
18	65,2	3700	581	99	17
23	70,2	130000	520000	9200	-

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento acuosa con un tiempo abierto mejorado de al menos 3 minutos más que una formulación de referencia como se define en la descripción, comprendiendo la composición de recubrimiento:
- a) 1 al 35 % en peso de un oligómero(s) dispersable(s) en agua reticulable(s);
 - 5 b) 4 al 50 % en peso de un polímero(s) disperso(s), que no es un oligómero(s) dispersable(s) en agua reticulable(s);
 - c) 3 al 75 % en peso de un pigmento(s) con un índice de absorción de aceite ≤ 25 g de aceite / 100 g de pigmento medido usando ISO 787 parte 5;
 - d) 0 al 10 % en peso de un espesante(s) similar(es) a newtoniano(s);
 - 10 e) 0 al 10 % en peso de un espesante(s) tixotrópico(s);
 - f) 0 al 20 % en peso de co-disolvente;
 - g) 10 al 80 % en peso de agua;
- donde a) + b) + c) + d) + e) + f) + g) = 100 %; en la que la relación de peso de a) : b) está en el intervalo de 10:90 a 60:40; en la que d) + e) = 0,1 al 10 % en peso, y en la que dicha composición cuando se seca para formar un recubrimiento tiene un tiempo libre de adhesividad de ≤ 24 horas, en la que el tiempo libre de adhesividad se determina como se define en la descripción.
- 15 2. Una composición acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el (los) oligómero(s) reticulable(s) es (son) un oligómero(s) auto-reticulable(s).
- 20 3. Una composición acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el (los) oligómero(s) reticulable(s) está(n) seleccionado(s) de un grupo que consiste en oligómero(s) de poliuretano, oligómero(s) de vinilo, oligómero(s) de poliamida, oligómero(s) de poliéter, oligómero(s) de polisiloxano, oligómero(s) de poliéster, oligómero(s) hiperramificado(s) y/o mezclas de los mismos.
4. Una composición acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el (los) oligómero(s) reticulable(s) tiene(n) un valor de ácido en el intervalo de 0 a 80 mg de KOH/g.
- 25 5. Una composición acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el (los) oligómero(s) reticulable(s) tiene(n) un peso molecular promedio en peso medido en el intervalo de 1.000 a 100.000 Daltons.
6. Una composición acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el (los) oligómero(s) reticulable(s) es (son) menos del 70 % en peso soluble(s) en agua durante todo un intervalo de pH de 2 a 10, en la que la solubilidad en agua se determina como se describe en la descripción.
- 30 7. Una composición acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el (los) oligómero(s) reticulable(s) tiene(n) una Tg medida en el intervalo de -120 a 250 °C.
8. Una composición acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el (los) polímero(s) disperso(s) tiene(n) un peso molecular promedio en peso medido ≥ 110.000 Daltons.
- 35 9. Una composición acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el (los) polímero(s) disperso(s) tiene(n) un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 25 a 1000 nm.
10. Una composición acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el (los) polímero(s) disperso(s) tiene(n) una Tg medida en el intervalo de -50 a 300 °C.
- 40 11. Una composición acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el (los) polímero(s) disperso(s) es (son) un polímero de vinilo.
12. Una composición acuosa según la reivindicación 11, en la que el polímero de vinilo disperso es un polímero secuencial que tiene 10 al 50 % en peso de una parte blanda con una Tg medida en el intervalo de -30 a 20 °C y 50 al 90 % en peso de una parte dura con una Tg medida en el intervalo de 60 a 110 °C.
- 45 13. Una composición acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, en la que el (los) polímero(s) de vinilo disperso(s) comprende(n):
- I. 15 al 80 % en peso de estireno y/o α -metilestireno;

- II. 0 al 50 % en peso de uno o más de (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de ciclohexilo y (met)acrilato de n-butilo;
- III. 0 al 7 % en peso de un monómero(s) de vinilo que contiene un grupo(s) ácido carboxílico;
- 5 IV. 0 al 10 % en peso de un monómero(s) de vinilo que contiene un grupo(s) dispersable(s) en agua no iónico(s);
- V. 5 al 40 % en peso de un monómero(s) de vinilo distinto(s) de como en I a IV, VI y VII;
- VI. 0 al 5 % en peso de un monómero(s) de vinilo que contiene(n) grupos promotores de la adhesión en húmedo o reticulantes (excluyendo cualquiera dentro del alcance de III y VII); y
- 10 VII. 0 al 8 % en peso de un monómero de vinilo polietilénicamente insaturado, en la que I) + II) suman hasta al menos el 50 % y I + II+ III+ IV + V + VI + VII suman hasta el 100 %.
14. Una composición acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la concentración en volumen del pigmento está en el intervalo del 1 al 48 %.
15. Una composición acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el (los) pigmento(s) tiene(n) un índice de absorción de agua $\leq 40 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ de pigmento, en la que el índice de absorción de agua se determina como se describe en la descripción.
16. Una composición acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición comprende 0,1 al 10 % en peso de d) el espesante similar a newtoniano.
17. Una composición acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición comprende 0,1 a 10 % en peso de e) el espesante tixotrópico.
- 20 18. Una composición acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la relación de espesante similar a newtoniano con respecto a tixotrópico está en el intervalo de 95:5 a 30:70.
19. Una composición acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la relación de co-disolvente con respecto a agua es inferior a 0,8.
- 25 20. Una composición acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el tiempo abierto mejorado es al menos 3 minutos más que una formulación de referencia.
21. Una composición acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el tiempo abierto es al menos 9 minutos.
- 30 22. Una composición acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicha composición tiene una viscosidad en equilibrio $\leq 500 \text{ Pa.s}$, durante los primeros 10 minutos de secado cuando se mide usando cualquier tasa de cizallamiento en el intervalo de $0,01 \pm 0,005$ a $900 \pm 5 \text{ s}^{-1}$ y a $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.
23. Un recubrimiento obtenible a partir de una composición acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
24. Un método de recubrimiento de un sustrato usando una composición acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.
- 35 25. Un sustrato recubierto con una composición acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.