

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 630 070**

51 Int. Cl.:

C04B 26/06 (2006.01)
E04D 1/20 (2006.01)
C08F 222/02 (2006.01)
C04B 111/00 (2006.01)
C08F 220/58 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2014** **E 14153634 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017** **EP 2767563**

54 Título: **Olímeros de ácido itacónico para mejorar la resistencia a la suciedad y al agua, para recubrimientos elastoméricos de paredes y techos**

30 Prioridad:

18.02.2013 US 201361765856 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.08.2017

73 Titular/es:

ROHM AND HAAS COMPANY (100.0%)
100 Independence Mall West
Philadelphia, Pennsylvania 19106-2399, US

72 Inventor/es:

CRESCIMANNO, STEPHEN A.;
EVANS, ANN E.;
FREEMAN, ADAM W. y
ROKOWSKI, JOSEPH M.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 630 070 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

Polímeros de ácido itacónico para mejorar la resistencia a la suciedad y al agua, para recubrimientos elastoméricos de paredes y techos

La presente invención se refiere a composiciones elastoméricas para recubrimientos de techos, que consisten en copolímeros en emulsión acrílicos que contienen grupos carboxilo elastoméricos, que tienen una buena resistencia a la dilatación por el agua y una buena resistencia a la captación de la suciedad. Más particularmente, se refiere a composiciones acuosas para recubrimientos, que comprenden copolímeros en emulsión que tienen una temperatura de transición del vidrio (T_g) de -45°C a -10°C, en donde el copolímero en emulsión es el producto de copolimerización de una mezcla de monómeros de lo siguiente: (a) de 65 % en peso a 94 % en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C₄ a C₂₄, tales como de 2-etilhexil-acrilato (2-EHA), (b) de 5,65 a 34,65 % en peso de un monómero de vinilo duro, tal como (met)acrilato de alquilo C₁ a C₄, preferiblemente metacrilato de metilo (MMA, *methyl methacrylate*) o (met)acrilonitrilo (AN), (c) de 0,25 % en peso a 1,6 % en peso o, preferiblemente, de 0,4 a 1,0 % en peso de ácido itacónico (IA, *itaconic acid*), y (d) de 0,1 a 2,25 % en peso, referiblemente, 1,0 % en peso o menos, de uno o más monómeros ácidos adicionales, seleccionados entre un monómero con funcionalidad de ácido etilénicamente insaturado —preferiblemente ácido acrílico o metacrílico— y un monómero de ácido sulfónico o éster sulfonato; todos los porcentajes en peso de los monómeros se basan en los sólidos totales presentes en la mezcla de monómeros.

Los recubrimientos elastoméricos de copolímeros en emulsión acrílicos para techos que se conocen no tienen la resistencia al agua a largo plazo que presentan los recubrimientos para techos de dos componentes o de aquellos basados en un disolvente. Los polímeros elastoméricos acrílicos para recubrimientos convencionales, fabricados con ácido acrílico o metacrílico, a menudo usan óxido de zinc en la formulación pigmentada para mejorar las propiedades de rendimiento, tales como resistencia al agua y resistencia a la tracción; tales mejoras se producen porque el óxido de zinc interactúa con los ácidos polimerizados, tales como los ácidos acrílicos o metacrílicos y con el amoníaco en la formulación, para proporcionar una reticulación de iones divalentes. Sin embargo, el óxido de zinc sigue siendo un aditivo costoso y, en los últimos años, el zinc ha sido objeto de una regulación cada vez más estricta.

Recientemente, la solicitud de patente internacional con el número WO 2012/109130A1 concedida a Lubrizol describe una posible solución al problema de la elasticidad o elongación reducida en recubrimientos que contienen óxido de zinc, en donde el aglutinante comprende un copolímero que comprende el producto de reacción de ácido itacónico y ácido acrílico en un copolímero que tiene una temperatura de transición del vidrio de -50°C a 10°C, en una formulación de óxido de zinc. El copolímero incluye, como comonómeros posibles, compuestos aromáticos, como el estireno, o poliaromáticos, como los naftalenos, así como ésteres acrílicos, olefinas alifáticas con mono y di-insaturación, y acrilonitrilo (AN). Sin embargo, las composiciones descritas no han proporcionado recubrimientos para techos aceptables que tengan una mejor resistencia a la dilatación por el agua y una mejor resistencia a la captación de la suciedad. Además, las composiciones para recubrimientos descritas en Lubrizol contienen cantidades de estireno en forma copolimerizada que, según se ha demostrado, causan problemas de durabilidad en exteriores, tales como amarillamiento y reducción de la flexibilidad a baja temperatura y del puenteo de grietas en películas de recubrimiento.

Por consiguiente, los presentes inventores se han esforzado por resolver el problema de proporcionar composiciones acuosas para recubrimientos, para su uso en sustratos de techos a revestir, que permitan proporcionar una buena resistencia a la dilatación por el agua y una buena resistencia a la captación de la suciedad, mientras que conservan una durabilidad y propiedades mecánicas aceptables en los recubrimientos fabricados a partir de ellas.

1. De acuerdo con la presente invención, las composiciones acuosas destinadas al recubrimiento de sustratos de techos comprenden: (i) uno o más copolímeros en emulsión que tienen una temperatura de transición del vidrio (T_g) de -45°C a -10°C, o, preferiblemente, de -30°C a -10°C, que tienen un peso molecular promedio en peso de 100.000 a 1.000.000, o preferiblemente, de 100.000 a 500.000 y un tamaño de partícula promedio en peso de 80 a 500 nm, preferiblemente de 200 a 500 nm, en donde el copolímero en emulsión comprende el producto de copolimerización de una mezcla de monómeros de lo siguiente: (a) de 65 % en peso a 94 % en peso, preferiblemente, 70 % en peso. o más, de uno o más (met)acrilatos de alquilo C₄ a C₂₄ o, preferiblemente, uno o más (met)acrilatos de alquilo C₈ a C₂₄, tales como 2-etilhexil-acrilato (2-EHA) o mezclas de uno o más (met)acrilatos de alquilo C₈ a C₂₄ con acrilato de butilo (BA, *butyl acrylate*), (b) de 5,65 a 34,65 % en peso o, preferiblemente, 20 % en peso o menos de un monómero de vinilo duro, tal como un (met)acrilato de alquilo C₁ a C₃ o (met)acrilonitrilo, preferiblemente metacrilato de metilo (MMA, *methyl methacrylate*) o acrilonitrilo (AN), (c) de 0,25 % en peso a 1,6 % en peso o, preferiblemente, de 0,3 a 1,0 % en peso de ácido itacónico (IA), y (d) 0,1 a 2,25 % en peso, preferiblemente, 1,0 % en peso o menos, de uno o más monómeros ácidos adicionales seleccionados entre un monómero que contiene un grupo ácido carboxílico etilénicamente insaturado, preferiblemente un ácido acrílico o metacrílico, y un monómero de ácido sulfúrico, preferiblemente un ácido sulfónico, una sal del mismo o un monómero de éster sulfonato, con la condición de que comprenda entre 0,03 y 0,8 % en peso de un monómero de ácido sulfúrico y que la cantidad total de los monómeros c) y d) sea de 2,5 % en peso o menos, en donde todos los porcentajes en peso de los monómeros se basan en los sólidos totales presentes en la mezcla de monómeros; y (ii) uno o más pigmentos, por ejemplo,

- opacante, diluyente y/o carga en una cantidad total que sea tal que la composición tenga una concentración volumétrica de pigmento (% PVC, *pigment volume concentration*) de 20 a 55 o, preferiblemente, de 30 a 50, o más preferiblemente de 35 a 45, en donde la mezcla de monómeros comprende 19,5 % en peso o menos o, preferiblemente, 10 % en peso o menos, o, más preferiblemente, 5 % en peso o menos de cualquier monómero aromático de vinilo, tal como estireno;
- 5 en donde, además, la mezcla de monómeros comprende 11 % en peso o menos o, preferiblemente, 8 % en peso o menos de (met)acrilonitrilo; y más todavía, en la que la mezcla de monómeros comprende 20 % en peso o menos de cualquier monómero de vinilo duro distinto de estireno o (met)acrilonitrilo, en donde todos los porcentajes en peso de los monómeros se basan en los sólidos totales presentes en la mezcla de monómeros.
- 10 2. Para los copolímeros en emulsión libres de gel de acuerdo con el punto 1 anterior, la mezcla de monómeros comprende de 0,03 % a 0,8 % en peso, sobre la base de los sólidos totales presentes en la mezcla de monómeros, o, preferiblemente, de 0,05 a 0,5 % en peso de un monómero de ácido sulfúrico, tal como estiren-sulfonato de sodio (SSS, *sodium styrene sulfonate*), acrilamidometil-propan-sulfonato (AMPS) o un tensioactivo que contiene ácido sulfúrico polimerizable.
- 15 3. Preferiblemente, según el punto 1 o 2 anterior, las composiciones comprenden, además: (iii) uno o más iones de metales de transición multivalentes o compuestos de iones de metales de transición multivalentes o sales, tales como óxido de zinc o hidróxido de zinc. Los iones de metales de transición multivalentes, los compuestos de iones metálicos o las sales que resultan adecuados son cualesquiera que, al usarse en una relación molar de metal multivalente o ion metálico multivalente a ácido carboxílico en el copolímero en emulsión que varía, por ejemplo, de
- 20 0,02:1 a 1:1 o, preferiblemente, de 0,08:1 a 0,7:1, no alteran el color de los recubrimientos fabricados a partir de las composiciones que los contienen, aunque pueden contribuir a la opacidad.
4. Las composiciones según los puntos 1, 2 o 3, anteriores pueden ser composiciones sustancialmente libres de zinc y/o sustancialmente libres de iones de metales de transición multivalentes, que retienen una buena resistencia a la dilatación por el agua y a la captación de la suciedad en los recubrimientos; las composiciones tienen un % de PVC
- 25 de 43 o superior y comprenden copolímeros en emulsión que tienen una Tg de -30 a -10°C, en donde la mezcla de monómeros a partir de la cual se fabrica el copolímero en emulsión comprende b) (met)acrilonitrilo en una cantidad de 0 a 8 % en peso, o, preferiblemente, de 0,5 a 8 % en peso, y un (met)acrilato de alquilo C₁ a C₃, preferiblemente metacrilato de metilo, en la cantidad de 8 a 20 % en peso, o su combinación, en donde todos los porcentajes en peso de los monómeros se basan en los sólidos totales presentes en la mezcla de monómeros.
- 30 5. Los copolímeros en emulsión presentes en las composiciones según los puntos 1, 2, 3 o 4 anteriores, comprenden además, el producto de copolimerización de la mezcla de monómeros, que tiene el monómero e), en una cantidad de 0,1 a 2 % en peso, sobre la base de los sólidos totales presentes en la mezcla de monómeros, de un monómero etilénicamente insaturado que promueve la adhesión, tal como un (met)acrilato con funcionalidad de ureido.
- 35 6. Los copolímeros en emulsión presentes en las composiciones según los puntos 1, 2, 3 o 4 anteriores pueden comprender el producto de copolimerización de ningún monómero e) en la mezcla de monómeros, con la condición de que la Tg del copolímero en emulsión sea de -10°C o menos, o, preferiblemente, de -20°C o menos, y que la cantidad total de monómeros ácidos c) y d) oscile entre 1,0 % en peso y un valor superior, basado en el total de sólidos de monómeros presentes en la mezcla de monómeros utilizada para fabricar el copolímero en emulsión.
- 40 7. En otro aspecto, la presente invención comprende sustratos para techos recubiertos con las composiciones de según cualquiera de los puntos 1, 2, 3, 4, 5 o 6 anteriores. Preferiblemente, los sustratos para techos comprenden recubrimientos asfálticos, filtros para techos, membranas de polímero sintético; membranas de betún modificadas; poliuretano espumado, tal como, espuma de poliuretano para pulverización; metales, tales como aluminio; sustratos
- 45 previamente pintados, con capa de imprimación, con una primera mano, desgastados o expuestos a la intemperie, tales como techos metálicos; poliolefina termoplástica (TPO, *thermoplastic polyolefin*), poli(cloruro de vinilo) (PVC, *poly(vinyl chloride)*) expuesto a la intemperie, caucho de silicona expuesto a la intemperie y caucho de EPDM expuesto a la intemperie. Los sustratos de techos menos preferidos pueden incluir sustratos de cemento y sustratos de cemento previamente pintados.
- En otro aspecto más, la composición para recubrimientos comprende una formulación pigmentada, tal como una
- 50 composición destinada al recubrimiento de techos de color blanco. Dichas composiciones pueden comprender uno o más de cualquiera de los siguientes: diluyentes, tales como carbonato de calcio; pigmentos, tales como dióxido de titanio u óxido de hierro; opacantes; cargas; pigmentos de color y pigmentos reflectantes de IR, así como mezclas de los mismos. De manera alternativa, las composiciones pueden consistir esencialmente en uno o más diluyentes en el % de PVC deseado para usar en la fabricación de recubrimientos transparentes protectores.
- 55 El nivel de sólidos de las composiciones acuosas para recubrimiento puede variar desde 15 % en peso o más y hasta 80 % en peso, Preferiblemente, 40 % en peso o más, o, más preferiblemente, 50 % en peso o más, o, aún más preferiblemente, 60 % en peso o un porcentaje más elevado.

En otro aspecto más todavía, la presente invención proporciona métodos para fabricar recubrimientos que comprenden la aplicación de las composiciones para recubrimientos de la presente invención a un sustrato, tal como un sustrato para techos expuesto a la intemperie, seguido de secado, por ejemplo, a la temperatura y a la humedad del ambiente, o a una temperatura elevada y a la humedad ambiente. El secado puede comprender, por ejemplo, el secado en el ambiente.

Todos los intervalos enumerados son inclusivos y combinables. Por ejemplo, una proporción descrita de 0,3 % en peso o más de silano hidrolizable, o de hasta 2,0 % en peso, preferiblemente de 0,5 % en peso o más, o, preferiblemente, 1,5 % en peso o menos, o más preferiblemente, 0,7 % en peso o más, sobre la base del peso total de los sólidos del copolímero en emulsión, incluirían las proporciones de 0,3 a 2,0 % en peso, o de 0,3 a 1,5 % en peso, o de 0,3 a 0,7 % en peso, o de 0,3 a 0,5 % en peso, o de 0,5 a 2,0 % en peso, o de 0,5 a 1,5 % en peso, o de 0,5 a 0,7 % en peso, o de 0,7 a 2,0 % en peso, o de 0,7 a 1,5 % en peso, o de 1,5 a 2,0 % en peso.

A menos que se indique lo contrario, todas las unidades de temperatura y presión son la temperatura ambiente y la presión estándar.

Todas las frases que comprenden paréntesis denotan cualquiera de los elementos incluidos en el paréntesis, o ambos, y su ausencia. Por ejemplo, la frase "(met)acrilato" incluye, como alternativa, acrilato y metacrilato.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, el término "ASTM" se refiere a publicaciones de ASTM International, Conshohocken, PA.

A menos que se indique lo contrario, tal como se usa en el presente documento, la frase "temperatura de transición del vidrio" o "Tg" se refiere a la temperatura de transición del vidrio del punto medio de un polímero, según se determina mediante calorimetría diferencial de barrido, de acuerdo con la norma ASTM E-1356 (1991), con una velocidad de rampa de 20 °C/minuto.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, a menos que se indique lo contrario, la expresión "Tg calculada" o "temperatura de transición del vidrio calculada" se refiere a la Tg de un polímero calculada usando la ecuación de Fox (T. G. Fox, *Bull. Am. Physics Soc.* Volumen 1, Edición N.º 3, página 123 (1956). Para referencia y uso en el cálculo de una Tg, se puede encontrar una recopilación completa de los datos disponibles que describen las temperaturas de transición del vidrio de los homopolímeros a partir de monómeros adecuados en *Polymer Handbook*, Vol. 1, editores Brandrup, J., Immergut, EH, Grulke, EA, 1999, páginas VI/ 193-277.

Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, el término "(met)acrilato" significa acrilato, metacrilato y mezclas de los mismos, y el término "(met)acrílico" usado aquí significa acrílico, metacrílico y mezclas de los mismos.

Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "concentración volumétrica de pigmento" o % de PVC se refiere a la cantidad calculada por la siguiente fórmula:

$$\text{PVC (\%)} = \frac{\text{volumen de pigmento(s)} + \text{volumen de diluyente(s)} + \text{volumen de carga(s)}}{\text{Volumen total en seco del recubrimiento}} \times 100$$

Volumen total en seco del recubrimiento

Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "polímero" se refiere, en la alternativa, a un polímero fabricado a partir de uno o más monómeros diferentes, tales como un copolímero, un terpolímero, un tetrapolímero, un pentapolímero, etc., y puede ser cualquiera de los siguientes polímeros: aleatorios, de bloques, de injertos, secuenciales o gradientes.

Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, la frase "monómero de vinilo duro" significa cualquier monómero que, si se polimeriza para producir un homopolímero que tenga un peso molecular promedio en peso de 50.000 o más, forma un homopolímero con una temperatura de transición del vidrio de 10°C o más, preferiblemente 25°C o más. Los ejemplos incluyen (met)acrilonitrilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isopropilo y estireno.

Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, la frase "monómero blando" se refiere a cualquier monómero de (met)acrilato de alquilo C₄ a C₂₄ que, si se polimeriza para producir un homopolímero que tenga un peso molecular promedio en peso de 50.000 o más, forma un homopolímero con una temperatura de transición del vidrio de -20°C o menos, o, preferiblemente, de -30°C o menos. Los ejemplos incluyen casi cualquier (met)acrilato de alquilo C₄ a C₂₄, excepto acrilato de t-butilo, acrilato de n-hexadecilo y acrilato de neopentilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de butilo y metacrilato de isobutilo. Como referencia, se puede encontrar una compilación completa de los datos disponibles que describen las temperaturas de transición del vidrio de los homopolímeros en *Polymer Handbook*, Vol. 1, editores Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A., 1999, páginas VI/193-277.

Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, la expresión "total de sólidos del copolímero en emulsión" se refiere a los monómeros copolimerizados, a los agentes de transferencia de cadena y a los tensioactivos presentes en una composición de copolímeros en emulsión dada.

Tal como se emplea aquí, la frase “sólidos totales presentes en la mezcla de monómeros” se refiere a monómeros así como a materiales reactivos, tales como agentes de transferencia de cadena.

Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, la expresión “sólidos de la composición en total” se refiere a todo lo que se encuentra en la composición, que no sea el agua y los disolventes volátiles.

- 5 Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, la frase “sustancialmente libre de zinc” o “sustancialmente libre de iones de metales de transición multivalentes” se refiere a una composición que contiene menos de 750 ppm, o preferiblemente, menos de 500 ppm de zinc, ya sea en forma elemental, es decir, como un metal, como un ion o como la porción de un compuesto que es el zinc en sí mismo, tal como el zinc del óxido de zinc o su sal.

- 10 Como se usa en la presente memoria descriptiva, a menos que se indique lo contrario, la frase “tamaño promedio de partícula” significa un tamaño de partícula promedio en peso, determinado por dispersión de luz (LS, *light scattering*) usando un analizador de tamaño de partícula BI-90 (Brookhaven Instruments Corp. Holtsville, N.Y.).

- 15 Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, la expresión “peso molecular promedio en peso” o “MW” (*molecular weight*) se refiere al peso molecular promedio en peso medido por cromatografía de permeación en gel acuosa (GPC, *gel permeation chromatography*) contra un estándar de ácido poliacrílico (PAA, *polyacrylic acid*) de un copolímero que se hidroliza en KOH.

Como se usa en este documento, la frase “% en peso” representa el porcentaje en peso.

- 20 Los presentes inventores han descubierto que las composiciones para recubrimientos que comprenden copolímeros en emulsión fabricados a partir de una mezcla de monómeros que incluye un monómero de ácido sulfúrico y ácido itacónico, un ácido difuncional, como sustituto de todo el ácido acrílico o ácido metacrílico, o parte de ellos, permite lograr asombrosas mejoras en la resistencia a la dilatación por el agua y a la captación de la suciedad en los recubrimientos para techos, así como, en muchos casos, un aumento sorprendente en la Alargamiento de rotura después de haberse expuesto a la intemperie. Además, el monómero de ácido sulfúrico actúa como un estabilizador durante el proceso para reducir significativamente la formación de gel durante la síntesis, sin dañar las propiedades de resistencia al agua, y no tiene un efecto negativo significativo en la dilatación por el agua. Además, se podría usar un nivel muy bajo del monómero de ácido sulfúrico (por ejemplo, 0,05 % en peso, basado en los sólidos totales presentes en la mezcla de monómeros), para potenciar la polimerización y eliminar el gel durante la síntesis.

Preferiblemente, la composición para recubrimientos tiene un contenido de VOC de 100 g/l o menos, preferiblemente, 50 g/l o menos.

- 30 El copolímero en emulsión de la presente invención comprende el producto de copolimerización de la emulsión de una mezcla de monómeros que, como se conoce en la técnica, se selecciona de modo tal de obtener una Tg deseada. Los componentes de los monómeros del copolímero en emulsión deben seleccionarse de modo que la Tg del copolímero seco sea de -45°C a 0°C, y preferiblemente de -30°C a -10°C. Los polímeros que tienen Tg por encima de 0°C producen recubrimientos que pueden perder su flexibilidad a baja temperatura. Los polímeros que tienen Tg de -50°C o menos son propensos a problemas de pegajosidad, baja resistencia a la tracción y traspaso de los productos químicos coloreados desde el sustrato hacia los recubrimientos que lo revisten, deteriorando así el rendimiento de los recubrimientos.

Preferiblemente, el copolímero en emulsión comprende el producto de copolimerización de una mezcla de monómeros que contiene menos de 5 % en peso, sobre la base de los sólidos totales presentes en la mezcla de monómeros, de estireno o cualquier monómero aromático de vinilo.

- 40 Los monómeros blandos adecuados pueden incluir, por ejemplo, acrilato de n-butilo (BA), acrilato de isobutilo, acrilato de etilhexilo (EHA), metacrilato de octilo, metacrilato de isooctilo, metacrilato de decilo (n-DMA), metacrilato de isodecilo (IDMA), metacrilato de laurilo (LMA), metacrilato de pentadecilo, metacrilato de estearilo (SMA), acrilato de octilo, acrilato de isooctilo, acrilato de decilo, acrilato de isodecilo, acrilato de laurilo (LA), metacrilatos de alquilo (C₁₂ a C₁₅), acrilato de ciclohexilo y metacrilato de ciclohexilo. Preferiblemente, los monómeros blandos son monómeros hidrófobos, tales como (met)acrilatos de alquilo grasos o C₁₂ a C₁₈, tales como LMA, SMA, n-DMA e IDMA.

- 45 Los monómeros de vinilo duro adecuados pueden incluir, por ejemplo, monómeros de ésteres (met)acrílicos que incluyen (met)acrilatos de alquilo C₁ a C₃, tales como metacrilato de metilo (MMA), (met)acrilato de etilo; (met)acrilatos cicloalifáticos C₁ a C₂₀, tales como metacrilato de isobornilo y metacrilato de ciclohexilo; aromáticos de vinilo, tales como estireno, alquilestirenos (metilo y etilo), como alfa metil-estireno; (met)acrilonitrilo; (met)acrilamida o (met)acrilamidas sustituidas.

Preferiblemente, para evitar la sensibilidad al agua en la composición fabricada a partir de ellos, la cantidad de (met)acrilamida o (met)acrilamidas sustituidas usadas como monómero de vinilo duro varía hasta 2,5 % en peso, o, preferiblemente, hasta 1,25 % en peso, sobre la base de los sólidos totales presentes en la mezcla de monómeros.

Preferiblemente, la mezcla de monómeros y la composición de monómero de vinilo duro comprende no más de 20 % en peso de un monómero aromático de vinilo, tal como estireno, preferiblemente 15 % en peso o menos, o, más preferiblemente, 10 % en peso o menos, o, aún más preferiblemente, 5 % en peso o menos sobre la base de los sólidos totales presentes en la mezcla de monómeros. El exceso de monómero aromático de vinilo afectará la durabilidad al aire libre de los recubrimientos hechos a partir del copolímero en emulsión.

Para mejorar la estabilidad en los sistemas acuosos, el copolímero en emulsión incluye funcionalidad de ácido carboxílico, a través de ácido itacónico y otros ácidos carboxílicos, e incluye funcionalidad de ácido sulfúrico. Los monómeros funcionales de ácido etilénicamente insaturados adecuados pueden incluir ácidos polimerizables adicionales, anhídridos, monómeros con funcionalidad de ácido que contengan fósforo o azufre.

Los ejemplos de monómeros de ácido carboxílico adecuados pueden incluir, por ejemplo, anhídrido o ácido maleico, preferiblemente ácido metacrílico (MAA) y ácido acrílico (AA).

Los ejemplos de monómeros de ácido de azufre adecuados pueden incluir, por ejemplo, estiren-sulfonato sódico (SSS) y (met)acrilamidopropán-sulfonato.

Los ejemplos de monómeros de ácido fosfórico adecuados pueden incluir, por ejemplo, fosfoalquil-(met)acrilatos tales como fosfoetil-metacrilato.

Los monómeros tensioactivos polimerizables se pueden usar en la mezcla de monómeros en cantidades de hasta 1 % en peso, sobre la base de los sólidos totales presentes en la mezcla de monómeros, para aumentar el alcance potencial de las mezclas de monómeros útiles para fabricar los copolímeros en emulsión de la presente invención. Estos monómeros adecuados pueden incluir sulfatos de fenol estirenados, tales como los que se comercializan Hitenol™ BC-1025 (Montello inc., Tulsa, Okla.), Aerosol™ NPES-930 (polioxietileno) nonilfenol (NP) como sulfato de amonio de (Cytec Industries, Woodland Park, NJ) y sulfatos de fenol estirenados etoxilados, tales como E-Sperse™ RS-1596 y E-Sperse™ RS-1618 que comprenden un hidrófobo de fenol estirenado con 2 equivalentes de alil-glicidil-éter etoxilado con 15 moles óxido de etileno, sulfatado y neutralizado (Ethox Chemicals, Greenville, SC) y dodecilalil-sulfosuccinato de sodio, tales como TREM™ LF-40 (Cognis, Cincinnati, Ohio).

Preferiblemente, el copolímero en emulsión acuosa de la presente invención comprende el copolimerizado de uno o más monómeros etilénicamente insaturados que promueven la adhesión e), tal como un monómero de metacrilato de etilo con funcionalidad de etileno-ureido. Otros monómeros adecuados de este tipo incluyen ureidoalquil-(met)acrilatos, ureidoalquil-(met)acrilamidas y otros monómeros que contienen grupos ureido tales como, por ejemplo, los descritos en la patente de los EE.UU. con el número 3.356.627 para Scott.

El copolímero en emulsión de la presente invención se puede preparar mediante técnicas de polimerización de emulsiones ampliamente conocidas en la materia para fabricar copolímeros en emulsión a partir de monómeros blandos hidrófobos. Por ejemplo, la patente de los EE. UU. con el número 5.521.266 describe procesos de polimerización adecuados para formar copolímeros en emulsión fabricados a partir de uno o más monómeros hidrófobos, tales como un (met)acrilato de alquilo que tenga un grupo alquilo de 8 a 24 átomos de carbono, o, preferiblemente, al menos uno de tal (met)acrilato de alquilo que tenga un grupo alquilo de 8 a 18 átomos de carbono. Especialmente en el caso de un (met)acrilato que tenga un grupo alquilo de 8 a 24 átomos de carbono, el monómero puede formar complejo con un compuesto orgánico macromolecular, que tenga una cavidad hidrofóbica, mezclándolos para formar una mezcla en complejo y cargando la mezcla en complejo, junto con cualquier otro monómero a un recipiente de reacción. Alternativamente, se puede añadir un compuesto orgánico macromolecular que tenga una cavidad hidrofoba al recipiente de reacción antes, durante o después de que se haya cargado la mezcla de monómeros. Los compuestos orgánicos macromoleculares adecuados que tienen una cavidad hidrofoba pueden incluir, por ejemplo, ciclodextrina y derivados de ciclodextrina; oligosacáridos cíclicos que tengan una cavidad hidrofóbica tal como cicloinulohexosa, cicloinuloheptosa y cicloinulooctosa; calixarenos y cavitandos. La relación de monómero hidrófobo al compuesto orgánico macromolecular que tiene una cavidad hidrofóbica puede estar comprendida entre 1:5 y 5000:1, preferiblemente entre 1:1 y 1000:1.

El copolímero en emulsión de la presente invención puede tener un tamaño de partícula promedio en peso de 80 a 500 nm, tal como, por ejemplo, un tamaño de partícula relativamente grande, de 200 a 500 nm, lo cual mejora la adherencia y aumenta el porcentaje crítico de PVC de las composiciones que los contienen, es decir, la capacidad de carga no ligante de las composiciones para recubrimientos. Los procedimientos de polimerización de emulsiones convencionales adecuados para fabricar copolímeros en emulsión pueden incluir, por ejemplo, la polimerización en presencia de 0,01 a 1 % en peso, sobre la base del peso total de los monómeros utilizados para fabricar el copolímero, de uno o más tensioactivos o, preferiblemente, en presencia de pequeñas cantidades de tensioactivo, como por ejemplo de 0,01 a 0,4 % en peso, sobre la base del peso total de los monómeros utilizados para fabricar el copolímero, preferiblemente de 0,08 a 0,32 % en peso. Más preferiblemente, se pueden formar copolímeros en emulsión de gran tamaño de partícula polimerizando la mezcla de monómeros con bajo esfuerzo cortante durante la polimerización, aumentando el equilibrio iónico o la concentración de sal de la composición antes, durante o después de la polimerización y durante el uso y combinaciones de los mismos. Además, el uso de una cantidad de tensioactivo por debajo de 0,4 % en peso, sobre la base del peso total de los monómeros, puede mejorar la resistencia al agua de los recubrimientos o de las películas fabricadas a partir de las composiciones para

recubrimientos.

Los copolímeros en emulsión adecuados tienen un peso molecular promedio en peso de 100.000 a 1.000.000, preferiblemente, de 100.000 o más, o, preferiblemente, 500.000 o menos. Además, el uso de copolímeros en emulsión de tal peso molecular permite un aumento del % de PVC crítico de las composiciones que los contienen.

- 5 Tales copolímeros en emulsión se pueden preparar por métodos convencionales, tales como, por ejemplo, incluyendo en la polimerización cualquiera de una amplia variedad de iniciadores, tales como agentes térmicos (por ejemplo persulfatos, peróxidos, hidroperóxidos, peroxiésteres) y iniciadores rédox (combinaciones adecuadas de oxidantes y reductores sustancialmente solubles en agua, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo y bisulfito de sodio, con o sin catalizadores de metales de transición añadidos, tales como sales de hierro, cobalto o manganeso),
- 10 y agentes de transferencia de cadena, tales como por ejemplo alquilmercaptanos, compuestos halogenados. Preferiblemente, el agente de transferencia de cadena es hidrófobo, tal como n-dodecil-mercaptano (n-DDM o DDM) o cualquier mercaptano C₄ a C₁₈.

Para asegurar un alto contenido de sólidos en las composiciones acuosas de la presente invención, preferiblemente, el agente de transferencia de cadena (CTA, *chain transfer agent*) tal como, por ejemplo, n-dodecilmercaptano debe usarse en cantidades que varían de 0 % en peso o 0,01 % en peso, sobre la base del peso de los sólidos totales presentes en la mezcla de monómeros, a 0,3 % en peso, o, más preferiblemente, 0,2 % en peso o menos, o, más preferiblemente, 0,1 % en peso, o menos. El uso de dicha baja cantidad de CTA en un copolímero en emulsión evita un aumento de la dilatación por el agua o una disminución en la elongación en los recubrimientos fabricados a partir de los copolímeros en emulsión.

- 20 En un ejemplo de un procedimiento de polimerización en emulsión adecuado, la mezcla de monómeros está sujeta a la polimerización en emulsión gradual de adición con ciclodextrina, con 0,01 a 0,4 % en peso, sobre la base del peso total de los monómeros, de un tensioactivo no iónico y/o aniónico.

Otro método de polimerización en emulsión adecuado comprende la polimerización por inyección con hasta 0,2 % en peso de tensioactivo, sobre la base de los sólidos totales presentes en la mezcla de monómeros y un nivel preferido de agente de transferencia de cadena.

- 25

Las composiciones de la presente invención pueden comprender de 15 a 65 % en peso de sólidos del copolímero en emulsión, preferiblemente 40 % en peso o más, o, más preferiblemente, 50 % en peso o más, en donde todos los porcentajes en peso se basan en los sólidos totales de las composiciones, lo cual incluye cualquier relleno, diluyente y pigmento y cualquier aditivo sólido presente en un recubrimiento o película fabricada a partir de las composiciones.

- 30 Las composiciones acuosas de la presente invención pueden tener un % de PVC de 20 a 55 o, preferiblemente, de 30 a 50, o más preferiblemente de 35 a 45. Los volúmenes totales de pigmento, diluyente y/u opacante que superen el 50 % de PVC deterioran la elongación, mientras que la falta de volumen suficiente de dicho material puede deteriorar la resistencia a la tracción de un recubrimiento fabricado a partir de las composiciones acuosas de la presente invención. Para asegurar la adherencia adecuada a sustratos, el % de PVC de las composiciones pigmentadas adecuadas es del 50 % o inferior, tal como del 20 % al 50 %.
- 35

Preferiblemente, las composiciones están pigmentadas y también contienen diluyentes o cargas. Los pigmentos adecuados pueden ser, por ejemplo, dióxido de titanio, esferas huecas o vacíos que contienen pigmentos poliméricos u óxidos de hierro. Los diluyentes adecuados pueden ser, por ejemplo, carbonato de calcio, arcilla, mica, talco, silicatos de alúmina, trihidrato de aluminio, sienita de nefenina o mezclas de cualquiera de estos con otros diluyentes.

- 40

Las composiciones para recubrimientos transparentes pueden formularse con diluyentes y sin pigmentos.

Las composiciones de la presente invención pueden comprender también uno o más dispersantes hidrófilos, tales como un ácido polimetacrílico, o una sal de poliácido, por ejemplo, una sal de metal alcali(no), por ejemplo, poliMAA, su sal de Na. Se puede utilizar cualquier dispersante hidrófilo que pueda estabilizar pigmentos, diluyentes y/o cargas y cubrir en abundancia la superficie del sustrato en uso, tales como, por ejemplo, dispersantes de copolímeros, como los dispersantes Tamol™ 851 (poli(MAA) de Na) o 1124 (poli (AA-co-hidroxipropil-acrilato)) (Dow Chemical, Midland, MI) o Rhodoline™ 286N (Rhodia, Cranbury, NJ), sales de ácido polibásico, tales como tripolifosfato de potasio (KTPP), sales de ácidos policarboxílicos, sales de ácidos de copolímeros, sales de resinas solubles en álcali, polímero de fosfoetil-metacrilato (PEM) y dispersantes de copolímeros, sales de ácidos que contengan mono- u oligo-fósforo o azufre, que pueden ser orgánicas o inorgánicas, por ejemplo KTPP o sulfonatos.

- 50

Los dispersantes hidrófilos adecuados pueden contener el producto de polimerización de menos de 30 % en peso, o, preferiblemente, 20 % en peso o menos, sobre la base del peso total de los monómeros utilizados para fabricar los copolímeros, de monómeros que no sean monómeros hidrofílicos como alquil(met)acrilatos, dienos u olefinas. Los dispersantes hidrófilos preferidos pueden tener un peso molecular promedio en peso de 5000 o más, preferiblemente 8500 o más.

- 55

Los dispersantes hidrófilos no incluyen dispersantes de copolímeros en emulsión o dispersantes de copolímeros de bloques que comprendan más de 20 % en peso, sobre la base del peso total de los monómeros copolimerizados, de

un bloque que no formaría un homopolímero soluble en agua (≥ 50 g/l se disuelve a temperatura ambiente al mezclarse) al peso molecular promedio en peso del bloque del dispersante en uso. Por lo tanto, si un bloque de un monómero en un copolímero de bloques tiene un peso molecular promedio en peso de 1000 en el dispersante, entonces se evalúa un homopolímero que tenga un peso molecular promedio en peso de 1000 del mismo monómero usado para fabricar el bloque en el dispersante, para ver si es soluble en agua.

Para evitar una sensibilidad excesiva al agua y una posible pérdida de adhesión, se deben usar dispersantes hidrófilos en cantidades de 2 % en peso o menos, sobre la base de los sólidos totales de pigmento, carga y diluyente presentes en las composiciones.

Para reducir la pegajosidad en los recubrimientos fabricados a partir de ellas, las composiciones de la presente invención comprenden uno o más compuestos, tales como un compuesto, un óxido, un hidróxido y/o una sal que contengan un ion o un ion metálico multivalente. Pueden usarse iones metálicos multivalentes tales como los iones de calcio, magnesio, zinc, aluminio, hierro, tungsteno, zirconio, bario y estroncio. Para proveer los iones, se pueden usar complejos de iones metálicos multivalentes, tales como hexaamonio de zinc, carbonato amónico de zinc y carbonato amónico de zirconio, y sales de iones metálicos multivalentes con contraiones, tales como cloruro, acetato, bicarbonato y similares. Se pueden usar óxidos o hidróxidos, tales como los de zinc o circonio. El zinc es el ión metálico multivalente más utilizado. La cantidad de ión metálico multivalente en las composiciones puede controlarse para conseguir un recubrimiento que no sea pegajoso, y esto se logra controlando la relación molar de ión metálico multivalente añadido a equivalentes de ácido carboxílico en las composiciones acuosas de copolímeros en emulsión. Las cantidades adecuadas incluyen una relación molar de ion metálico o ion metálico multivalente a ácido carboxílico que varíe, por ejemplo, de 0,02:1 a 1:1 o, preferiblemente, de 0,08:1 a 0,7:1. Tales cantidades de estos iones o compuestos no alteran el color de los recubrimientos fabricados a partir de composiciones que los contienen.

Preferiblemente, para evitar el coste y los potenciales riesgos para la salud o el medio ambiente de usar compuestos que contienen iones metálicos multivalentes, las composiciones de la presente invención pueden estar sustancialmente libres de zinc o sustancialmente libres de iones metálicos multivalentes. Tales composiciones deben tener un % de PVC de 43 o superior y deben comprender copolímeros en emulsión copolimerizados a partir de una mezcla de monómeros que comprenda (met)acrilonitrilo o un monómero de vinilo duro, tal como un (met)acrilato de alquilo C_1 a C_3 para elevar la T_g del copolímero en emulsión, a fin de evitar la pegajosidad en recubrimientos fabricados a partir de ellas.

Preferiblemente, se observa una adhesión mejorada en los recubrimientos fabricados a partir de composiciones que comprenden uno o más alcoxisilanos o silanos hidrolizables, que preferiblemente tienen dos o tres grupos hidrolizables. Las cantidades adecuadas de epoxisilano, aminosilano, vinil-alcoxisilano son las mismas. Se pueden usar combinaciones de epoxisilanos y aminosilanos.

Los aminosilanos adecuados pueden comprender un grupo funcional amino-alquilo y son hidrolizables, teniendo, por ejemplo, uno o más grupos alcoxi o grupos funcionales aril(alquilo)oxi. Preferiblemente, el aminosilano tiene dos o más grupos funcionales amino y dos o, más preferiblemente, tres grupos hidrolizables, es decir tri-alcoxi.

Los ejemplos de aminosilanos adecuados incluyen Momentive™ Silquest™ A-1120 (Momentive Performance Materials, Albany, N.Y.) o Dow-Corning Z-6020 (Dow Corning, Midland, Michigan), cada uno de los cuales son aminoetilaminopropil-trimetoxisilanos. Otros silanos adecuados incluyen, por ejemplo, Dow Corning Z-6040, que es glicidoxipropil-trimetoxisilano, y Silquest Wetlink™ 78, (Momentive Performance Materials, Albany, N.Y.), un glicidoxipropilmetil-diodioxisilano.

Los silanos se pueden usar en cantidades que varían de 0,2 % en peso o más, o hasta 2,0 % en peso, preferiblemente, 0,5 % en peso o más, o, preferiblemente, 1,5 % en peso o menos, o, más preferiblemente, 0,7 % en peso o más, sobre la base del peso total de los sólidos del copolímero en emulsión.

Las composiciones de la presente invención pueden comprender adicionalmente uno o más espesantes, tales como hidroxietilcelulosa (HEC) o sus versiones modificadas, absorbentes de UV, tensioactivos, coalescentes, agentes humectantes, espesantes, modificadores de la reología, retardadores de secado, plastificantes, biocidas, agentes anti-moho, antiespumantes, colorantes, ceras y sílice.

Para asegurar una mejor resistencia a la exposición a la intemperie, las composiciones pueden incluir preferiblemente uno o más absorbentes de UV o estabilizantes de la luz, tales como benzofenona (BZP, *benzophenone*), o hidroxitolueno butilado (BHT, *butylated hydroxy-toluene*) o aminas impedidas, en una cantidad total de 0 a 1 % en peso, sobre la base de los sólidos totales de la composición, preferiblemente 0,05 % en peso o más, o hasta 0,5 % en peso.

Preferiblemente, para reducir la toxicidad y las cuestiones ambientales en las composiciones acuosas de la presente invención, las composiciones de la presente invención no contienen o no contienen sustancialmente (350 ppm o menos) benzofenona, pero conservan la misma buena resistencia a la captación de la suciedad en recubrimientos como los fabricados a partir de composiciones que contienen 0,3 % en peso, sobre la base de los sólidos totales de la composición, de benzofenona.

Las composiciones acuosas de la presente invención pueden prepararse mezclando el aglutinante elastomérico con componentes convencionales en un equipo de dispersión de alta velocidad, tal como un dispersante Cowles o un molino Sigma para masillas y selladores.

5 Para formular las composiciones para recubrimientos de la presente invención con un silano, el silano puede añadirse con agitación, tal como una agitación superior, preferiblemente antes de añadir los pigmentos, las cargas o los diluyentes.

Preferiblemente, las composiciones pigmentadas son adecuadas para fabricar recubrimientos para techos de color blanco o recubrimientos para el mantenimiento de techos de color blanco.

10 Las composiciones de la presente invención se usan preferiblemente como recubrimientos para capas de acabado o recubrimientos para el mantenimiento de las capas de acabado, especialmente si se formulan con absorbentes de UV o estabilizadores de la luz, o se pueden usar como capas de base o mantenimiento de capas de base en un sistema bicapa, por ejemplo, con la misma capa de acabado o masilla u otra diferente.

15 Las composiciones de la presente invención pueden aplicarse a una amplia variedad de sustratos de techo expuestos o no a la intemperie, tales como, por ejemplo, recubrimientos asfálticos, fieltros para techos, membranas de polímero sintético, poliuretano espumado, por ejemplo espuma de poliuretano para pulverización y metales tales como el aluminio; o sobre sustratos previamente pintados, con capa de imprimación, con una primera mano, desgastados o expuestos a la intemperie, tales como los techos de metal, TPO expuestos a la intemperie, caucho de silicona expuesto a la intemperie y caucho EPDM expuestos a la intemperie. Otros sustratos adecuados incluyen la membrana de betún modificada.

20 Preferiblemente, los sustratos a recubrir se pueden preparar limpiándolos o sometidos a un tratamiento por abrasión física, ionización por llama, lavado a presión con agua, aplicación de una solución acuosa de limpieza, tal como, por ejemplo, de 5 a 10 % en peso de fosfato trisódico, u otros agentes de limpieza, seguido por lavado a presión con agua o tratamiento con plasma antes del recubrimiento.

25 Para uso en sustratos de TPO expuestos a la intemperie, las formulaciones de las composiciones de la presente invención, con preferencia están sustancialmente libres de óxido de zinc, aditivos que contengan zinc o iones de zinc. El zinc reduce la adherencia del recubrimiento a la TPO expuesta a la intemperie. Por consiguiente, las composiciones están sustancialmente libres de zinc y contienen menos de 750 ppm de Zn, ya sea como metal, iones o como la porción de un compuesto que en sí mismo es zinc, en donde el peso se basa en los sólidos totales de la composición, preferiblemente menos de 100 ppm.

30 Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran las ventajas de la presente invención

Métodos de ensayo: en los ejemplos, se usan los siguientes métodos de ensayo.

35 Propiedades mecánicas: ensayo de Tracción Max, según la norma ASTM D-2370 (diciembre de 2010); el requisito es un mínimo de 1,4 MPascal, y la muestra mide 75 mm de largo por 13 mm de ancho, probada a 23°C con una velocidad de cruceta de 25 mm/min, largo de calibre de 25 mm.

40 Alargamiento de rotura: ensayo realizado según la ASTM D-2370 (diciembre de 2010); la muestra mide 75 mm de largo y 13 mm de ancho, probada a 23 °C con una velocidad de cruceta de 25 mm/min, calibre de 25 mm. La elongación debe ser del 100 % como mínimo después de 1000 horas; exposición al Weather-O-Meter™: el método de exposición acelerada a la intemperie Weather-O-Meter™ es el de la ASTM D4798 (enero de 2011) para el período indicado; el ciclo utilizado fue A; la temperatura del panel negro sin aislar es 63°C, se utiliza el filtro de luz diurna; la energía radiante mínima total utilizada es de 1260 kJ/(m² nm) a 340 nm, 151,2 MJ/m² a 300 a 400 nm.

45 La resistencia a la captación de suciedad (DPUR, *dirt pick up resistance*), según la ASTM D-3719 (abril, 1995) incluye varias etapas: se esparce en una pasada un recubrimiento de 1000 micrones (40 "wet mil") sobre un panel de aluminio de 7,5 cm x 22,5 cm (3 x 9"). Se seca el panel recubierto durante 3 días a 23°C y al 50 % de humedad relativa y luego se exponen a luz QUV utilizando A-Bulb (disponible en Q-Lab de Cleveland, Ohio) durante 24 horas; se retira y luego, a la mitad inferior del panel recubierto, se le aplica una suspensión con suciedad del óxido de hierro; se seca como mínimo durante 2 horas. Bajo el agua corriente del grifo fría, se friega la suspensión seca con la suciedad con una estopilla, se deja secar por un mínimo 2 horas, se mide la reflectancia Y, expresándose como el porcentaje retenido de la reflectancia original. El método de ensayo requiere una exposición de 24 horas a la luz QUV (c/UV), pero se puede ejecutar sin la exposición a QUV (sin UV o nada de UV). El rendimiento deseable es un valor de reflectancia Y de 0,80 o superior.

55 Flexibilidad a baja temperatura (*LT Flex* o *Low Temp Flex*): la flexibilidad se probó usando la ASTM D522 (febrero de 2008), método B: se aplica el producto con un espesor uniforme, a un sustrato de aluminio de 7,5 cm x 22,5 cm para obtener un espesor de la película seca de 0,36 mm (0,014 pulgadas) y se deja curar durante 72 horas a 23 °C y al 50 % de humedad relativa, seguido por 120 horas a 50 °C. Se requiere que la composición para recubrimientos pase

sin agrietamiento por encima de un mandril de 13 mm (0,5 pulgadas) a -26°C (-15°F).

Adhesión a la espuma de poliuretano: adhesión mojada y en seco: la adhesión se ensayó utilizando el método de la ASTM C794 (octubre de 2010). A menos que se indicase lo contrario, todos los sustratos fueron materiales para techos de espuma de poliuretano para pulverización. El recubrimiento se aplicó con un pincel, a una velocidad de esparcimiento tal que proporcionara 0,5 mm de espesor de recubrimiento seco (es decir, 0,126 g de recubrimiento húmedo/centímetro cuadrado). Con el recubrimiento todavía húmedo, se incrustó en él un trozo de gasa de algodón para aviones de 2,56 cm de ancho y se aplicaron 0,06 g adicionales de recubrimiento húmedo/centímetro cuadrado sobre la gasa. A menos que se indicase lo contrario, se dejó secar el recubrimiento durante 14 días a 25°C/50 % de humedad relativa. Alternativamente, el panel recubierto se secó en un horno a 50 a 60°C o en un horno de vacío. Luego se retiró la mitad de la gasa del sustrato a un ángulo de 180 grados, usando un dispositivo de ensayo de tracción Instron (Modelo Instron Engineering Corp., Canton, Mass.), a una velocidad de tracción de 4,8 cm/min. El panel recubierto se sumergió luego durante 7 días en agua, y la otra mitad de la gasa se retiró inmediatamente con el dispositivo de ensayo, mientras el panel recubierto todavía estaba húmedo.

A menos que se indicase lo contrario, no se realizó preparación, tratamiento previo, ni limpieza alguna del sustrato. Los criterios para un buen comportamiento de adherencia son un valor mínimo de desprendimiento para la adherencia húmeda de 350 Newtons (N) por metro (m), con un mecanismo de falla que es cohesivo, C o delaminación, D, pero no adhesivo, A.

Permeabilidad del agua ("Perms"): La permeabilidad se ensayó según la norma ASTM D1653 (junio de 2008). Se utilizó una muestra de película de 0,5 mm (0,02 pulgadas) de espesor. Condiciones de ensayo: 23°C (73,4°F) a 50 % de humedad relativa. El ensayo se lleva a cabo en la posición invertida con agua en contacto con la película. El valor después del equilibrio se reporta en unidades SI y pulgada-libra. Un valor máximo de 2875 ng (Pa·s·m²) (50 US perms) es aceptable.

Absorción de agua: se ensayó de acuerdo con la ASTM D471 (enero de 2013) con una dilatación máxima aceptable del 20 % después de 7, 14 o 28 días de remojo en agua, a la temperatura indicada, pero inferior al 6 %, o preferiblemente por debajo del 5 %, y a 70°C, por debajo del 5 %. Para los ensayos de 7, 14 y 28 días, después del período de remojo indicado, se secan las muestras y se pesan; para ensayos de alto grado de dilatación, las muestras se retiran periódicamente durante la inmersión, se secan y se pesan, y se vuelven a sumergir de manera que se puedan representarse gráficamente múltiples eventos de dilatación, y para poder registrar el alto porcentaje de dilatación al final del período de remojo indicado. En el ensayo de reinmersión, después de un remojo inicial de 7 días a la temperatura indicada, las muestras se retiran del agua, se secan durante 7 días a 23°C y al 50 % de humedad relativa y luego se vuelven a poner en remojo, durante el período indicado y a la temperatura indicada. La dilatación elevada, la dilatación de 70°C y la dilatación en la reinmersión son todos tan convenientemente bajos como sea posible y, con preferencia, inferiores al valor de dilatación a temperatura ambiente.

En los ejemplos que siguen, se usan las siguientes abreviaturas químicas (por sus siglas en inglés): BA: acrilato de butilo; BZP: benzofenona; MMA: metacrilato de metilo; IA: ácido itacónico; SSS: sal sódica de ácido 4-vinilbencen-sulfónico; EUEMA: metacrilato de etil-2-etilenurea; NaPS: persulfato sódico; TBHP: hidroperóxido de terc-butilo; SSF: formaldehído de Sulfoxilato de sodio; FeSO₄: sulfato ferroso; Na₄EDTA: sal tetrasódica de ácido etilendiamin-tetraacético; SDBS: dodecilbencen-sulfonato de sodio; Na₂CO₃: carbonato de sodio, n-DDM: n-dodecilmercaptano; IAA: ácido D-(-)-isoascórbico.

Síntesis general de los copolímeros: síntesis de los copolímeros de los ejemplos 2-5 y CE8 (tabla 1), ejemplo 1C (tabla 9) y ejemplos 3D y 5D (tabla 11): para formar la emulsión de monómeros, se añaden 1874 g de la mezcla de monómeros indicada en la tabla correspondiente (excepto por EUEMA e IA) que figura a continuación se combinaron en las proporciones porcentuales indicadas, con 395,2 g de agua desionizada (DI), 2,11 g (sólidos) de SDBS y se emulsionaron con agitación. Una carga inicial del reactor que consistía en 712,7 g de agua DI y la cantidad correspondiente de IA (por ejemplo, 15,8 g de IA en el ejemplo 4 correspondería a 0,83 % en peso) que da el porcentaje de IA indicado, se añadió a un reactor con matraces de múltiples picos, de 5 l, equipado con agitación mecánica, y el contenido se calentó a 88°C bajo nitrógeno. El matraz se cargó entonces con una solución de 1,0 g de Na₂CO₃ disuelto en 28,2 g de agua DI, 5,2 g de NaPS disuelto en 32,3 g de agua DI, 2,9 g de amoníaco acuoso (28 %) y 42,2 g (sólidos) de semilla acrílica de 100 nm de látex con un total de 75,8 g de agua DI.

Posteriormente, la emulsión de monómero se añadió gradualmente al matraz de reactor a una velocidad de aproximadamente 6,7 g/min durante 20 minutos, luego a aproximadamente 13,4 g/min durante los siguientes 160 minutos. Al mismo tiempo, se introdujo una solución separada de 3,1 g de NaPS en 92,7 g de agua DI en el matraz del reactor, a 0,28 g/min durante 20 minutos, luego a aproximadamente 0,56 g/min durante los siguientes 160 minutos. Después de añadir aproximadamente el 40 % de la emulsión de los monómeros, el matraz se cargó con 19 g de EUEMA disueltos en 27,0 g de agua DI.

La temperatura de reacción se mantuvo a 81±1°C durante toda la polimerización. Después de completar adición de la emulsión de los monómeros y la introducción conjunta de los otros materiales de alimentación, las líneas de alimentación se enjuagaron con 28,2 g de agua desionizada, y después los contenidos del reactor se neutralizaron parcialmente con amoníaco acuoso y se enfriaron a 80°C. A continuación se añadieron 0,01 g de FeSO₄, 0,01 g de

Na₄EDTA y 0,34 g (sólidos) de TBHP, disueltos en un total de 22,3 g de agua DI, y 0,24 g de SSF disueltos en 22,2 g de agua DI. Se continuó enfriando hasta 45°C, en cuyo punto se añadieron 0,62 g (sólidos) adicionales de TBHP en 22,4 g de agua DI y 1,34 g de SSF disueltos en 22,2 g de agua DI. El enfriamiento continuó a 40°C, momento en el que los contenidos del reactor se neutralizaron a un pH > 9,0 usando amoníaco acuoso. Se añadieron entonces 0,53 g (sólidos) del biocida Roxima™ BT2S (The Dow Chemical Company, Midland, Michigan), en un total de 10,3 g de agua DI. A menos que se indique lo contrario, los sólidos en peso final del copolímero en emulsión fueron 56-57 %, consistentes en partículas cuyo tamaño promedio de partícula era de 340 nm. En el ejemplo 5D, el copolímero tenía un tamaño promedio de partícula de 515 nm.

Síntesis de los copolímeros comparativos CE1 (tabla 1) y CE9 (tabla 3)

- 10 Los polímeros CE1 y CE9 se prepararon como se indica en la síntesis general de los copolímeros, excepto que el IA se omitió de la carga inicial del reactor y que el MAA utilizado se cargó en la emulsión de los monómeros, junto con los otros monómeros usados en la composición. Además, cada copolímero en emulsión se cargó con 5,6 g de benzofenona antes de la formulación.

Síntesis del copolímero 6 (tabla 1)

- 15 El ejemplo 6 se preparó de acuerdo con la síntesis general de los copolímeros anterior, con la excepción de que se cargaron 2,8 g de n-DDM a la emulsión de los monómeros cuando se había introducido en el matraz del reactor el 50 % del volumen total de la emulsión de los monómeros (aproximadamente 94 minutos después de comenzar a introducir los materiales).

Síntesis del copolímero 7 (tabla 1)

- 20 El ejemplo 7 se preparó de acuerdo con la síntesis general de los copolímeros anterior, excepto que se cargaron 2,8 g de n-DDM a la emulsión de los monómeros cuando se había introducido en el matraz del reactor el 75 % del volumen de emulsión de los monómeros total (aproximadamente 137 minutos después de comenzar a introducir los materiales).

Tabla 1: Copolímeros en emulsión que contienen ácido itacónico:

Ejemplo de copolímero	Composición de polímeros						Aditivo
	BA	MMA	EUEMA	MAA	IA	SSS	n-DDM
CE1*	85	12,35	1,0	1,65			
CE8	86,44	12,35	1,0		0,21	0,5	
5	86,23	12,35	1,0		0,41	0,5	
4	86,39	12,35	1,0		0,83	0,5	
2	85,15	12,35	1,0		1,0	0,5	
3	84,95	12,35	1,0		1,2	0,5	
6	85,82	12,35	1,0		0,83	0,5	0,15
7	85,82	12,35	1,0		0,83	0,5	0,15

- 25 * El polímero CE1 contiene 0,3 % en peso de BZP en el polímero; se añadió 0,3 % en peso de benzofenona a todos los otros polímeros en emulsión antes de la formulación.

En los ejemplos CE1 a 8 descritos en la tabla 1 anterior, el nivel de ácido itacónico se modificó de 0,21 % a 1,21 %. Los ejemplos 6 y 7 se prepararon en ácido itacónico al 0,83 % con un 0,15 % de n-dodecil mercaptano añadido al 50 % o 75 % del programa de alimentación. Todas las composiciones para recubrimientos, excepto lo indicado, se prepararon en una formulación de sólidos de 43 % de PVC/51 % en volumen, como se muestra en la tabla 1A, presentada a continuación, con 47 libras de óxido de zinc por 100 galones. A menos que se indique otra cosa, las composiciones para recubrimientos se formularon utilizando un disolvente Cowles de alta velocidad y una mezcladora de mesa de baja velocidad. En la preparación de las composiciones para recubrimientos, el agua, el dispersante, el neutralizador y el antiespumante se cargaron al caldero de mezcla y, mientras se mezclaba a baja velocidad, se añadieron al caldero el carbonato de calcio, óxido de zinc y dióxido de titanio. Para triturar, la mezcladora se configuró a alta velocidad durante 15-30 minutos, o hasta que se obtuvo una buena molienda, es decir, una lectura de Hegman de 4,5-5,0, luego de lo cual la mezcladora se hizo funcionar a su velocidad más baja. Para el revenido, se ajustó la mezcladora a una velocidad menor y se añadió el copolímero en emulsión indicado y después se añadió una mezcla de antiespumante, agente anti-moho, agua y coalescente mientras se agitaba. En la premezcla, se combinaron propilenglicol e hidroxietilcelulosa en polvo, en un recipiente separado y se añadieron

mientras se agitaba. Por último, el pH final se ajustó a un mínimo de 9,0 mientras se agitaba.

5 Como se muestra en la siguiente tabla 2, los ejemplos 1 a 7 de la invención que contienen ácido itacónico (IA), con o sin benzofenona, tienen una mejor resistencia a la captación de suciedad (DPUR) sin exposición a UV, que el ejemplo comparativo 1 (CE1) con ácido metacrílico). Además, todos los ejemplos de la invención tienen una mejor
 10 resistencia al agua (es decir, un dilatación inferior) que el CE1, usando MAA. Esto es especialmente cierto cuando no se añade benzofenona. La dilatación más baja se obtiene con 0,8 a 1,2 % de IA añadido antes de la polimerización, en los ejemplos 2, 3, 4, 6 y 7. Los recubrimientos de los ejemplos 2 y 3 preparados con ácido itacónico, 1,0 y 1,2 %, tienen una mejor resistencia a la tracción que el recubrimiento de CE1. Preferiblemente, la cantidad de agente de transferencia de cadena (CTA) debe estar limitada, ya que la cantidad CTA usada en los ejemplos 6 y 7, conduce a un aumento ligeramente mayor de la dilatación del agua y a una pérdida en la elongación inicial. Sorprendentemente, todos los ejemplos de la invención, 2 a 7, desarrollan mejor elongación después de la exposición a la intemperie. El ejemplo 8 es comparativo, ya que el nivel IA es demasiado bajo como para brindar una resistencia suficiente a la dilatación por el agua.

Tabla 1A: Formulación pigmentada de una composición para recubrimientos

Material: nombre comercial (Nombre químico)	Kilogramos	Litro	% de sólidos
Molienda			
Agua	181,88	181,88	0
Dispersante: Tamol™ ¹ 851 (Sal sódica de ácido poliacrílico)	5,98	4,99	30,0 %
Dispersante de tripolifosfato de potasio K TPP ⁷	1,79	0,70	100 %
Neutralizante: amoníaco (28 %)	1,20	1,33	28 %
Antiespumante: Nopco™ ² NXZ (derivado de aceite mineral)	1,79	1,97	100 %
Diluyente: Omyacarb™ ³ 12 (carbonato de calcio molido natural)	508,04	188,16	100 %
Pigmento: Ti-Pure R960™ ⁶ (Dióxido de titanio)	89,74	23,18	100 %
Diluyente: Kadox™ ⁸ 915 (Óxido de zinc)	53,84	9,74	
Revenido			
Emulsión: copolímero A (látex acrílico)	586,36	545,17	55 %
Antiespumante: Nopco™ ² NXZ (antiespumante de aceite mineral)	1,79	1,97	NA
Coalescente: Texanol™ ⁴ (alcohol de éster)	7,18	7,56	100 %
Agua	11,37	11,37	0
Agente anti-moho: Skane™ ¹ M-8 2000 (sotiazolinona)	2,39	2,32	20,0 %
Premezcla:			
Disolvente: propilenglicol	16,75	16,17	0 %

Espesasante: Natrosol™ ⁵ 250 MXR (hidroxietilcelulosa)	4,55	3,50	100 %
Totales =>	1457,17	1000,00	
Sólidos en volumen	51,11 %	PVC:	43,29 %
Densidad:	1,457 kg/l	VOC:	46 gramos/litro
Sólidos en peso	66,21 %	Dispersante:	0,55 %
Coalescente:	2,3 %		

1 Dow Chemical (Midland, MI); 2 Cognis Corp. (Ontario, CA); 3 Omya, Johnsonburg, PA; 4 Eastman Chemical (Kingsport, TN); 5 Ashland, Inc. (Covington, KY); 6 DuPont (Wilmington, DE); 7 Bimex Corp. (Brodheadsville, PA); 8 Zinc Corp. of America (Monaca, PA).

- 5 Tabla 2: desempeño de las formulaciones para recubrimientos que comprenden los copolímeros de emulsión de la tabla 1

ENSAYO		CE1	CE8	5	4	2	3	6	7
Tracción Max (MPa)	Inicial/ WOM	1,90/2,53	1,02/1,25	1,36/1,65	1,79/2,27	2,02/2,59	2,20/2,84	1,50/1,78	1,66/2,11
Alargamiento de rotura %	Inicial/ WOM	203/141	165/174	129/160	100/117	112/116	91/114	104/127	98/126
Dilatación a temp. ambiente %	Alta dilatación inicial	15	15,4	14	10,6	10,0	9,10	13	12,6
	7 D	8	8,7	6,7	5,7	5,2	5,2	6,5	6,3
Dilataciones a 70° C, %	Alta dilatación inicial	14,8	15,4	12	9,6	9,1	8,2	11,8	11,6
	7 Días	8,7	6,7	5,5	4,8	4,6	4,1	5,8	5,4
Resistencia a la capt. de suciedad, sin BZP	UV	99**	74	70	71	89	87	69	69
	sin UV	61**	81	79	81	86	91	74	81
Resistencia a la suciedad c/BZP	UV	99	99	99	99	99	99	99	99
	sin UV	54	85	79	85	78	84	84	79
Flex a baja temperatura -26° C.	mandril de 1,2 cm	P/M	P/P	P/P	P/P	P/P	P/P	P/P	P/P

WOM: Weather-O-Meter; Exposición al WOM: 100 horas; P/BZP: Benzofenona, 0,3 % en peso del total de sólidos poliméricos añadidos antes de la formulación; ** CE1 tiene BZP (0,3 % en peso) pero la DPUR se probó sin luz UV, de modo que se minimizó el efecto de la BZP; M: Fallo marginal. [Tracción Max: resistencia máxima a la tracción]

- 10 Síntesis del copolímero 10 (tabla 3)

El copolímero se preparó como se ha esbozado en la síntesis general de los copolímeros, excepto que el amoníaco acuoso (28 %) cargado en el reactor antes de comenzar a incorporar los materiales se aumentó de 2,9 g a 7,4 g. Los sólidos en peso final del copolímero en emulsión fueron de 56-57 %, y consistían en partículas que tenían un tamaño promedio de 430 nm.

Síntesis del copolímero 11 (tabla 3)

El copolímero se preparó como se indica en la síntesis general de los copolímeros, anteriormente, excepto que se omitieron tanto la carga de amoníaco acuoso (28 %) como la carga de IA del reactor antes de comenzar a incorporar los materiales. En cambio, se cargaron 15,8 g de IA, en forma de una suspensión en 32,2 g de agua DI, cuando el 50 % del volumen total de la emulsión monomérica se había introducido al matraz reactor (aproximadamente 94 minutos después de comenzar a incorporar los materiales). Los sólidos en peso final del copolímero en emulsión fueron del 56-57 % y consistían en partículas que tenían un tamaño promedio de 340 nm.

Síntesis del copolímero 12 (tabla 3)

Para formar la emulsión de monómeros, se combinaron 908 g de la mezcla de monómeros indicada en la tabla 3 (excepto EUEMA), en las proporciones indicadas, con 230,5 g de agua desionizada (DI), 1,1 g (sólidos) de SDBS y se emulsionaron con agitación. Se cargaron 315,7 g de agua DI en un reactor de matraz múltiple de 3 l equipado con agitación mecánica, y los contenidos se calentaron a 90°C bajo nitrógeno. El matraz se cargó entonces con una solución de 2,1 g de NaPS, disuelto en 16,9 g de agua DI y 19,7 g (sólidos) de látex de semillas acrílicas 100 nm.

Con posterioridad, la emulsión de los monómeros se añadió gradualmente al matraz del reactor, a una velocidad de aproximadamente 3,3 g/min durante 20 minutos, luego a aproximadamente 6,7 g/min durante los siguientes 160 minutos. Al mismo tiempo, se introdujo una solución separada de 1,1 g de NaPS en 49,6 g de agua DI en el matraz de reactor, a 0,15 g/min durante 20 minutos, luego a aproximadamente 0,3 g/min durante los siguientes 160 minutos. Después de añadir aproximadamente el 40 % de la emulsión de monómeros, se cargaron 9,1 g de EUEMA e) disueltos en 19 g de agua DI. Después de que se añadiera aproximadamente el 50 % de la emulsión de monómeros, se cargó en el matraz del reactor una suspensión de 7,6 g de IA en 7,9 g de agua DI. Después de que se añadiera aproximadamente 60 % de la emulsión de los monómeros (aproximadamente 113 minutos desde el inicio de la incorporación de los materiales), se añadió gradualmente al reactor un material de alimentación separado, que consistía en 160 g de agua DI, durante los 67 minutos restantes de incorporación de los materiales (2,4 g/min).

La temperatura de reacción se mantuvo a $85 \pm 1^\circ\text{C}$ durante toda la polimerización. Después de haber terminado la adición de la emulsión de los monómeros y la introducción conjunta de los demás materiales, los contenidos del reactor se enfriaron a 70°C. Durante el periodo de enfriamiento, los contenidos del reactor se neutralizaron posteriormente de manera parcial, con 3,3 g de amoníaco acuoso (28 %) en 6,5 g de agua DI. A continuación, se añadieron 0,006 g de FeSO_4 en 4,4 g de agua DI. Posteriormente, se añadieron en forma simultánea al reactor, durante 30 minutos, a razón de aproximadamente 0,7 g/min y 0,6 g/min, respectivamente, disoluciones separadas de 3,1 g (sólidos) de TBHP disueltas en 20 g de agua DI y 2,6 g de IAA disueltos en 18,6 g de agua, mientras se mantenía la temperatura a 70°C. A continuación se añadieron al reactor simultáneamente soluciones separadas de 1,4 g (sólidos) de TBHP en 11,1 g de agua DI y 1,4 g de IAA en 11,3 g de agua DI, a razón de aproximadamente 0,4 g/min, manteniendo la temperatura a 70°C. Tras completar la adición, el lote se mantuvo a 70°C durante 20 minutos antes de enfriar hasta 50°C, momento en el que se añadieron 21,9 g de amoníaco acuoso (28 %) en 8 g de agua DI. Al enfriar, los sólidos en peso final del copolímero en emulsión fueron del 52,8 % y consistían en partículas que tenían un tamaño promedio de 334 nm.

Síntesis del copolímero 13 (tabla 3) y del copolímero 4D (tabla 11)

Cada copolímero se preparó como se indica en la síntesis del copolímero 12 anterior, excepto que se omitió la introducción gradual de 160 g de agua al reactor durante los últimos 67 minutos de alimentación de materiales, que se hizo una sola adición de 35,3 g de agua DI al reactor al final de la incorporación de los materiales y que el neutralizador final de amoníaco acuoso (28 %) se redujo de 21,9 g a 16,1 g. Los sólidos en peso final de cada copolímero en emulsión fueron del 55,3 % y consistieron en partículas que tenían un tamaño promedio de 340 nm.

Tabla 3: ácido itacónico y ácido butílico

Ejemplo de copolímero	Composición							
	BA	MMA	AN	EUEMA	AA	MAA	IA	SSS
CE9		12,35		1,0		1,65		
10	85,3	12,4		1,0			0,83	0,5
11	85,3	12,4		1,0			0,83	0,5
12	89,8		6,9	1,0	1,4		0,83	
13	90,6		7,0	1,0			0,84	0,5

En los ejemplos CE9 y 10 a 13 descritos en la tabla 3 anterior, todas las composiciones para recubrimientos se prepararon en una formulación de 43 % de PVC/51 % en volumen de los sólidos enumerados en la tabla 1A, con 47 libras por 100 galones de óxido de zinc, a menos que se indique lo contrario. Las composiciones para recubrimientos se formularon usando una dispersión maestra de pigmentos y revenidos individuales de polímero e ingredientes de revenido. En la preparación de las composiciones para recubrimientos, el agua, el dispersante, el neutralizador y el antiespumante se cargaron al caldero de mezcla y, mientras se mezclaba a baja velocidad, se añadieron carbonato de calcio y dióxido de titanio al caldero. Para triturar, la mezcladora se configuró a alta velocidad durante 15-30 minutos, o hasta que se obtuvo una buena molienda, es decir, una lectura de Hegman de 4,5-5,0 y luego se bajó la velocidad de la mezcladora, a su configuración más baja. Para el revenido, se añadió el copolímero en emulsión indicado y después se añadió una mezcla de antiespumante, agente anti-moho, agua y coalescente mientras se agitaba. En la premezcla, se combinaron propilenglicol e hidroxietilcelulosa en polvo en un recipiente separado y se los incorporó mientras se agitaba. Por último, el pH final se ajustó a un mínimo de 9,0 mientras se agitaba.

Como se muestra en la siguiente tabla 4, con relación a los ejemplos 10, 12 y 13, los copolímeros en emulsión preparados con ácido itacónico (IA) tienen mejor resistencia a la captación de suciedad que el ejemplo comparativo 9 en ausencia de UV, con o sin benzofenona. Todos los ejemplos 10-13 de la invención demostraron una reducción en la captación de agua, un menor pico de dilatación y menores "perms" (permeación del agua) que los ejemplos comparativos. En el ejemplo 11, el copolímero en emulsión se formó introduciendo IA después de que se había introducido el 50 % del material de alimentación de monómeros total, y esto perjudicó la resistencia a la captación de la suciedad. Una combinación de acrilonitrilo (AN) y ácido acrílico (AA) en los ejemplos 12 y 13, cuando se usó con IA, aumentó la resistencia a la tracción, mejoró la elongación y aumentó la adhesión a la espuma de PU. Todos los ejemplos 10-13 de la invención mostraron una elongación mejorada después de la exposición a la intemperie.

Tabla 4: rendimiento de las formulaciones para recubrimientos que comprenden los copolímeros en emulsión de la tabla 3.

ENSAYO	EJEMPLO	CE9	10	11	12	13
Resistencia a la suciedad sin BZP*	con UV	99**	89	81	59	75
Resistencia a la suciedad con BZP	con UV	99	99	92	98	98
	sin UV	57**	82	81	53	79
Tracción Max (MPa)	Inicial	1.22	1.27	1.30	2.25	1.57
	WOM 100 h	2.06	1.78	1.83	3.73	2.38
Alargamiento de rotura %	Inicial	300	111	87	217	147
	WOM 100 h	174	148	91	146	186
LT FLEX (-26° C)	Mandril de 1,2 cm	P	P	P	P	P
Dilatación a humedad relativa, %	Pico inicial	15	10	12	11	12
	7 días	8	6	6.5	5.4	5.7
Dilatación a 70°C, %	Pico inicial	12	8	11	11	11
	7 días	7,5	4,4	5,6	6,3	5,6
Adhesión a la espuma de PU (N/m)	Adhesión en seco/ modo de fallos	385/D	298/D	280/D	298/D, A	315/D
	Adhesión mojada/ modo de fallos	385/D	70/D	53/D	158/D	123/D
PERMS	ng · (Pa · s · m ²)	1955	1495	920	460	690

** CE9 contiene 0,3 % en peso de benzofenona en sólidos de polímero, pero se omitió la exposición a UV para eliminar el efecto de la BZP; * Excepto la que aclara que es "sin BZP", todas las composiciones contienen 0,3 % en peso de benzofenona en los sólidos de polímero añadidos antes de la formulación.

5 Síntesis de los copolímeros en los ejemplos 2A a 5A y C1A (tabla 5), C1B y C2B (tabla 7), C1C (tabla 9) y C1D y C2D (tabla 11).

La síntesis del copolímero en cada uno de los ejemplos indicados 2A a 5A sigue el procedimiento esbozado en la síntesis general de los copolímeros anteriormente explicada, con las proporciones de monómeros que se indican en la tabla 5, presentada a continuación. Cada uno de los copolímeros de los ejemplos C1A, C1B, C2B, C1C, C1D y C2D se preparó como se ha indicado anteriormente para el ejemplo CE1 anterior.

10 Tabla 5: copolímeros en emulsión con monómeros de ácido sulfúrico.

Ejemplo de copolímero	Composición						
	BA	MMA	EUEMA	MAA	IA	SSS	AMPS
C1A	85	12,4	1,0	1,6			
2A	85,7	12,4	1,0		0,83		0,06
3A	85,7	12,4	1,0		0,83		0,5
4A	85,7	12,4	1,0		0,83	0,06	
5A	85,4	12,4	1,0		0,83	0,5	

15 A menos que se indique lo contrario, en los ejemplos C1A y 2A a 5A descritos en la tabla 5 anterior, todas las composiciones para recubrimientos se prepararon en una formulación de 43 % de PVC/51 % en volumen de los sólidos enumerados en la tabla 1A, con 47 libras por 100 galones de óxido de zinc. Las composiciones para recubrimientos se formularon usando una dispersión maestra de pigmentos y revenidos individuales de polímero e ingredientes de revenido. En la preparación de las composiciones para recubrimientos, el agua, el dispersante, el neutralizador y el antiespumante se cargaron al caldero de mezcla y, mientras se mezclaba a baja velocidad, se añadieron carbonato de calcio y dióxido de titanio al caldero. Para triturar, la mezcladora se configuró a alta

20 velocidad durante 15-30 minutos, o hasta que se obtuvo una buena molienda, es decir, una lectura de Hegman de 4,5-5,0 y luego se bajó la velocidad de la mezcladora, a su configuración más baja. Para el revenido, se añadió el copolímero en emulsión indicado y después se añadió una mezcla de antiespumante, agente anti-moho, agua y coalescente mientras se agitaba. En la premezcla, se combinaron propilenglicol e hidroxietilcelulosa en polvo en un recipiente separado y se los incorporó mientras se agitaba. Por último, el pH final se ajustó a un mínimo de 9,0

25 mientras se agitaba.

Tablas 6A, 6B y 6C: efecto de los monómeros de ácido sulfúrico en las formulaciones sustancialmente libres de zinc.

Tabla 6A

Ejemplo	Absorción de agua - Temp. ambiente			Absorción de agua - 70°C			Absorción de agua - Temp. ambiente, reinmersión		
	Alta dilatación inicial, %	7 días a temp. ambiente, %	14 días a temp. ambiente, %	Alta dilatación inicial, %	7 días a 70°C, %, %	14 días a 70°C, %, %	Alta dilatación inicial, %	7 días a temp. ambiente, %	14 días a temp. ambiente, %
C1A	16	9	8	16	10	9	5	5	5
2A	9,8	6	4	9,1	5	5	En aumento	5	5
3A	11	6	4	9,7	5	5	En aumento	5	5
4A	5	5		3,8	5	5	--	--	--
5A	10,6	6		10,2	5	5	10,4	5	5

Todos los ejemplos contienen 0,3 % en peso de benzofenona sobre los sólidos del polímero, añadida antes de la formulación.

Como se muestra en la tabla 6A anterior, la absorción de agua de los recubrimientos fabricados a partir de los copolímeros en emulsión de la invención fabricados con IA y un monómero de ácido sulfúrico ofreció una resistencia superior a la dilatación por el agua.

Tabla 6b

Ejemplo	Propiedades mecánicas		Propiedades mecánicas, 163 horas en el Weather-O-Meter		Resistencia a la captación de suciedad	
	Tracción Max (MPa)	Alargamiento de rotura, %	Tracción Max (MPa)	Alargamiento de rotura, %	con UV	sin UV
C1A	1,44	302	1,93	186	96%	74%
2A	1,76	92	1,97	105	99%	84%
3A	1,71	91	2,12	98	99%	88%
4A	1,71	101	2,08	127	96%	75%
5A	1,59	99	2,17	109	99%	94%

Como se muestra en la tabla 6B anterior, la resistencia a la captación de suciedad de los recubrimientos fabricados a partir de los copolímeros en emulsión de la invención, preparados con IA y un monómero de ácido de azufre fue superior a la presentada por las formulaciones del copolímero en emulsión C1A. Todos los ejemplos de la invención 2A a 5A ofrecieron una mayor elongación después de la exposición a la intemperie, mientras que el recubrimiento comparativo de C1A no.

Tabla 6C

Ejemplo	Adhesión a la espuma de poliuretano (PUF)				Perms	Flex a baja temperatura
	N/m	Modo de fallos	N/m	Modo de fallos	(Pa · s · m ²)	-26°C/mandril de 1,2 cm
C1A	3,3	D	298	D	2700	P
2A	2,3	80D/20C	105	90D/10C	690	P
3A	2,2	80D/20C	88	90D/10C	1208	P
4A	2,3	90F/10C	70	D	805	P
5A	2,6	90D/10C	105	90D/10C	805	P

Como se muestra en la tabla 6C anterior, la adhesión y la flexibilidad de los recubrimientos fabricados a partir de copolímeros en emulsión de la invención, preparados con IA y un monómero de ácido sulfúrico fueron satisfactorias, y la permeabilidad mejoró drásticamente.

Síntesis de los copolímeros 1B a 2B (tabla 7)

Los copolímeros de los ejemplos 1B y 2B se prepararon de acuerdo con la síntesis general de los copolímeros, excepto que se utilizaron 2,11 g de un monómero de tensioactivos (mer), en lugar de 2,1 g de SDBS en la emulsión de monómeros.

Tabla 7: ácido itacónico con tensioactivos polimerizables.

Ejemplo de copolímero	Composición						
	BA	MMA	MAA	IA	EUEMA	SSS	Tensioactivo Mer
C1B	85	12,4	1,6		1		

Ejemplo de copolímero	Composición						
	BA	MMA	MAA	IA	EUEMA	SSS	Tensioactivo Mer
C2B	85	12,4	1,6		1		
1B	85,4	12,3		0,83	1	0,5	0,11 ²
2B	85,4	12,3		0,83	1	0,5	0,11 ¹

¹ Fenol-etoxilato estirénico (Ethox Chemicals, Greenville, SC); ² alil-dodecil-sulfosuccinato sódico TREM LF-40 (Cognis, Cincinnati, OH).

En los ejemplos C1B, C2B y 1B a 2B descritos en la tabla 7 anterior, todas las composiciones para recubrimientos se prepararon en una formulación de 43 % de PVC/51 % en volumen de los sólidos enumerados en la tabla 1A, usando 47 libras de óxido de zinc por 100 galones, a menos que se indique lo contrario.

Las composiciones para recubrimientos se formularon usando una dispersión maestra de pigmentos y revenidos individuales de polímero e ingredientes de revenido. En la preparación de las composiciones para recubrimientos, el agua, el dispersante, el neutralizador y el antiespumante se cargaron al caldero de mezcla y, mientras se mezclaba a baja velocidad, se añadieron carbonato de calcio y dióxido de titanio al caldero. Para triturar, la mezcladora se configuró a alta velocidad durante 15-30 minutos, o hasta que se obtuvo una buena molienda, es decir, una lectura de Hegman de 4,5-5,0 y luego se bajó la velocidad de la mezcladora, a su configuración más baja. Para el revenido, se añadió el copolímero en emulsión indicado y después se añadió una mezcla de antiespumante, agente anti-moho, agua y coalescente mientras se agitaba. En la premezcla, se combinaron propilenglicol e hidroxietilcelulosa en polvo en un recipiente separado y se los incorporó mientras se agitaba. Por último, el pH final se ajustó a un mínimo de 9,0 mientras se agitaba.

Tablas 8A, 8B y 8C: resultados del desempeño

Tabla 8A

Ejemplo	Propiedades mecánicas		163 horas en el Weather-O-Meter		Resistencia a la captación de suciedad	
	Tracción Max (MPa)	Alargamiento de rotura, %	Tracción Max (MPa)	Alargamiento de rotura, %	con UV	sin UV
C1B	1,44	302	1,93	183	96%	74%
C2B	1,61	231	1,94	164	94%	54%
1B	1,84	82	2,08	100	99%	81%
2B	1,74	98	2,11	117	98%	82%

Tabla 8B

Ejemplo	Absorción de agua - Temp. ambiente			Absorción de agua - 70°C		
	Alta dilatación inicial, %	7 días a temp. ambiente, %	14 días a temp. ambiente, %	Alta dilatación inicial, %	7 días a temp. ambiente, %	14 días a temp. ambiente, %
C1B	16	9	8	16	10	--
C2B	16	7,6	7,0		7,6	
1B	10,6	5,3	4,9	9,7	4,3	3,9
2B	11,0	5,4	5,2	9,5	4,3	4,1

Tabla 8C

	Adhesión a la espuma de poliuretano (PUF)				Perms	Flex a baja temperatura
Ejemplo	Adhesión en seco N/m	Modo de fallos	Adhesión mojada N/m	Modo de fallos	Ng· (Pa · s · m ²)	-26°C/mandril de 1,2 cm
C1B	578	D	298	D	47	P
C2B	665	90C/10A	350	C	26	P
1B	525	D	88	75F/25C	28	P
2B	508	C/D	88	70F/30C	24	P

5 Como se muestra en las tablas 8A, 8B y 8C anteriores, los recubrimientos fabricados a partir de los copolímeros en emulsión de la invención, preparados con IA y un monómero de ácido sulfúrico en los ejemplos 1B y 2B ofrecieron una resistencia superior a la dilatación por el agua y una mejor resistencia a la captación de la suciedad. Comparar el ejemplo 1B con el ejemplo comparativo C3B y el ejemplo 2B con el ejemplo comparativo C4B.

Síntesis general de los copolímeros en los ejemplos 2C a 9C (tabla 9)

10 En los ejemplos 2C a 9C, se utilizó un total de 900 g de monómeros en las proporciones indicadas en la tabla 9. Las emulsiones de monómeros se formaron combinando todos los monómeros, excepto EUEMA, IA, AA, AM y MAM, cuando correspondía, con 1,1 g (Sólidos) de SDBS y 209 g de agua DI y emulsionando con agitación.

Se cargaron 315,5 g de agua DI en un reactor de múltiples matraces, de 3 litros de capacidad, equipado con agitación mecánica, y los contenidos se calentaron a 88°C bajo nitrógeno. Al matraz se le cargaron a continuación 2,1 g de NaPS disuelto en 16,9 g de agua DI y 19,7 g (sólidos) de látex de simientes acrílicas de 100 nm.

15 Posteriormente, la emulsión de monómeros se añadió gradualmente al matraz del reactor a una velocidad de aproximadamente 4,1 g/min durante 20 minutos, luego a razón de aproximadamente 8,2 g/min durante los siguientes 160 minutos. Al mismo tiempo, se introdujo una solución separada de 1,1 g de NaPS en 49,7 g de agua DI en el matraz del reactor a razón de 0,18 g/min durante 20 minutos, luego a razón de aproximadamente 0,36 g/min durante los siguientes 160 minutos. Después de que se añadiera aproximadamente el 50 % de la emulsión de monómeros, se incorporó al matraz del reactor una suspensión espesa de 5,9 g de IA, en 7,9 g de agua DI. Después de añadir aproximadamente el 80 % de la emulsión de monómeros, se cargó una solución de 3,6 g de AA y 5,4 g de EUEMA disuelto en 15,3 g de agua DI a la emulsión de monómeros.

25 La temperatura de reacción se mantuvo a 83±1°C durante toda la polimerización. Una vez finalizada la adición de la emulsión de los monómeros y la introducción conjunta de los demás materiales, las líneas de alimentación se enjuagaron con 20,0 g de agua desionizada, y los contenidos del reactor se enfriaron posteriormente a 60°C. Mientras se enfriaba, se añadieron 0,006 g de FeSO₄ y 0,006 g de Na₄EDTA disueltos en 4,6 g de agua DI. Inmediatamente después, unas soluciones de 3,2 g (sólidos) de TBHP, disueltas en 20,0 g de agua DI, y 2,6 g de IAA disueltos en 18,7 g de agua DI se añadieron al reactor en simultáneo y en forma gradual durante 30 minutos (aproximadamente 0,6 g/min). Después de completar la adición, se añadieron 25,0 g de agua DI al reactor, y la temperatura de reacción se mantuvo a 70°C durante 10 minutos antes de añadir soluciones adicionales de 1,4 g de TBHP en 10,1 g de agua DI y 1,4 g de AIA en 9,9 g de agua DI simultáneamente agua al reactor, durante 15 minutos con enfriamiento continuo. Después de completar la adición y con una temperatura por debajo de los 45°C, se añadieron 16,1 g de amoníaco acuoso (28 %) en 8,1 g de agua DI, seguido de 0,2 g (sólidos) del biocida Rocima BT2S (The Dow Chemical Company, Midland , Mich), en un total de 6,0 g de agua DI. Los sólidos en peso final del copolímero en emulsión fueron del 55,4 %, y consistieron en partículas que tenían un tamaño de 353 nm.

35 Síntesis del copolímero del ejemplo 3C

El copolímero del ejemplo 3C se preparó como se ha indicado para la síntesis general de los copolímeros en los ejemplos 2C-9C anteriores, excepto que la suspensión de 5,9 g de IA en 7,9 g de agua DI se añadió al matraz del reactor antes de empezar a introducir la emulsión de los monómeros y los materiales de alimentación de NaPS en forma conjunta (es decir, 0 % de los materiales de alimentación).

40 Síntesis del copolímero de los ejemplos 4C y 6D

El copolímero de cada uno de los ejemplos 4C y 6D se preparó como se ha esbozado para la síntesis general de los copolímeros 2C a 9C anteriores, excepto que se utilizaron 3,6 g de IA, en lugar de 5,9 g de IA.

Síntesis del copolímero del ejemplo 5C y 7D

El copolímero de cada uno de los ejemplos 5C y 7D se preparó como se ha esbozado para la síntesis general de los copolímeros en los ejemplos 2C-9C anteriores, excepto que la suspensión de 3,6 g de IA en 7,9 g de agua DI se añadió al matraz del reactor antes de empezar a introducir la emulsión de los monómeros y los materiales de alimentación de NaPS en forma conjunta (es decir, 0 % de los materiales de alimentación).

Síntesis del copolímero del ejemplo 6C

El copolímero del ejemplo 6C se preparó como se ha indicado para la síntesis general de los copolímeros de los ejemplos 2C-9C anteriores, excepto que después de haber añadido aproximadamente el 80 % de la emulsión de los monómeros, se cargó una solución que contenía solo 5,4 g de EUEMA disueltos en 15,3 g de agua DI a la emulsión de monómeros, en lugar de 3,6 g de AA y 5,4 g de EUEMA disueltos en 15,3 g de agua DI.

Síntesis del copolímero del ejemplo 7C

El copolímero del ejemplo 7C se preparó de acuerdo con el procedimiento utilizado en la síntesis del copolímero del ejemplo 4C anterior, excepto que después de añadir aproximadamente el 80 % en peso de la emulsión de monómeros, se cargó una solución que contenía 3,6 g de AM y 5,4 g de EUEMA disuelto en 15,3 g de agua DI en la emulsión de monómeros, en lugar de 3,6 g de AA y 5,4 g de EUEMA disueltos en 15,3 g de agua DI.

Síntesis del copolímero del ejemplo 8C

El copolímero del ejemplo 8C se preparó de acuerdo con el procedimiento utilizado en la síntesis del ejemplo 4C anterior, excepto que después de añadir aproximadamente el 80 % de la emulsión de los monómeros, se cargó una solución que contenía 3,6 g de MAM y 5,4 g de EUEMA disueltos en 15,3 g de agua DI a la emulsión de monómeros, en lugar de 3,6 g de AA y 5,4 g de EUEMA disueltos en 15,3 g de agua DI.

Síntesis del copolímero del ejemplo 9C

El copolímero del ejemplo 9C se preparó de acuerdo con el procedimiento utilizado en la síntesis del ejemplo 4C anterior, excepto que después de añadir aproximadamente el 80 % de la emulsión de los monómeros, se cargó una solución que contenía 5,4 g de AA y 9,0 g de EUEMA disuelto en 15,3 g de agua DI a la emulsión de monómeros, en lugar de 3,6 g de AA y 5,4 g de EUEMA disueltos en 15,3 g de agua DI.

Tabla 9: escala de ácido itacónico y variantes de materiales de alimentación de monómeros.

Ejemplo	BA	MMA	AN	IA	AA	MAA	AM	MAM	EUEMA	SSS
C1C*	85	12,4				1,6			1,0	
1C	85,4	12,4		0,8		1,6			1,0	0,5
2C	90,9		7,0	0,6	0,4				0,6	0,5
3C	90,9		7,0	0,6	0,4				0,6	0,5
4C	91,1		7,0	0,4	0,4				0,6	0,5
5C	91,1		7,0	0,4	0,4				0,6	0,5
6C	91,3		7,0	0,6					0,6	0,5
7C	91,1		7,0	0,4			0,4		0,6	0,5
8C	91,1		7,0	0,4				0,4	0,6	0,5
9C	90,5		7,0	0,4	0,6				1	0,5

* El ejemplo C1C contiene 0.3 % en peso de benzofenona sobre los sólidos del polímero.

En los ejemplos C1C y 1C a 9C descritos en la tabla 9 anterior, todas las composiciones para recubrimientos se prepararon en una formulación de sólidos de 43 % de PVC/51 % en volumen, con 47 libras por 100 galones de óxido de zinc; a menos que se indique lo contrario. Las composiciones para recubrimientos se formularon usando una dispersión maestra de pigmentos y revenidos individuales de polímero e ingredientes de revenido. En la preparación de las composiciones para recubrimientos, el agua, el dispersante, el neutralizador y el antiespumante se cargaron al caldero de mezcla y, mientras se mezclaba a baja velocidad, se añadieron carbonato de calcio, óxido de zinc y dióxido de titanio al caldero. Para triturar, la mezcladora se configuró a alta velocidad durante 15-30 minutos, o hasta que se obtuvo una buena molienda, es decir, una lectura de Hegman de 4,5-5,0 y luego se bajó la velocidad de la mezcladora, a su configuración más baja. Para el revenido, se añadió el copolímero en emulsión indicado y después

se añadió una mezcla de antiespumante, agente anti-moho, agua y coalescente mientras se agitaba. En la premezcla, se combinaron propilenglicol e hidroxietilcelulosa en polvo en un recipiente separado y se los incorporó mientras se agitaba. Por último, el pH final se ajustó a un mínimo de 9,0 mientras se agitaba.

Tablas 10A, 10B y 10C: resultados del ensayo de rendimiento.

5 Tabla 10A

	Adhesión a la espuma de poliuretano (PUF)				Propiedades mecánicas	Flex a baja temperatura
Ejemplo	Adhesión en seco N/m	Modo de fallos	Adhesión mojada N/m	Modo de fallos	Tracción Max (MPa)	Alargamiento de rotura, %
C1C	578	D	298	D	1,44	302
1C	490	D	105	D	1,67	97
2C	368	A	280	90D/10A	1,89	210
3C	613	A85/D15	158	D	1,90	137
4C	1295	D75/A25	630	D50/C50	1,41	422
5C	945	D65/A35	455	D60/C40	1,53	266
6C	875	D	263	D85/C15	1,39	160
7C	368	A	175	D95/C5	1,39	147
8C	740	A	578	D50/A50	1,32	461
9C	613	A90/D10	210	D	1,8	164

* Excepto C1C, todos los ejemplos contienen 0,3 % en peso de benzofenona sobre los sólidos del polímero, añadida antes de la formulación. El C1C contiene 0,3 % en peso de benzofenona como parte del polímero.

Tabla 10B

	Absorción de agua - Temp. ambiente			Absorción de agua - 70°C			Perms
Ejemplo	Alta dilatación inicial, %	7 días a temp. ambiente, %	28 días a temp. ambiente, %	Alta dilatación inicial, %	7 días a 70°C, %	28 días a 70°C, %%	Método con la copa abajo, agua líquida N·g (Pa·s·m ²)
C1C	16,4	9,0	NA	15,0	10	NA	2703
1C	10,2	4,7	3,5	7,9	3,9	3,3	1552
2C	9,3	4,3	3,0	9,4	4,4	4,0	863
3C	9,1	4,1	2,6	7,8	3,5	2,8	1611
4C	12,6	6,1	4,5	11,0	5,1	4,5	805
5C	11,3	4,9	3,5	10,3	4,8	4,1	1322
6C	10,2	4,8	3,3	9,0	3,6	3,3	1207
7C	10,6	4,9	3,3	9,0	3,6	3,0	1322
8C	13,3	5,7	4,3	12,8	5,4	4,6	1078
9C	10,8	4,5	3,3	9,1	4,1	4,3	1380

Tabla 10C

Ejemplo	Flex a baja temperatura		Resistencia a la suciedad sin benzofenona		Resistencia a la suciedad con benzofenona	
	-15°C, mandril de 1,2 cm	-15°C, mandril de 3 .m	DPUR con UV	DPUR sin UV	DPUR con UV	DPUR sin UV
C1C	P	P	NA	NA	96 %	74 %
1C	P	P	86 %	88 %	97 %	94 %
2C	P	P	73 %	74 %	96 %	88 %
3C	P	P	67 %	70 %	97 %	94 %
4C	P	P	66 %	59 %	96 %	84 %
5C	P	P	70 %	74 %	95 %	84 %
6C	P	P	84 %	86 %	96 %	93 %
7C	P	P	85 %	88 %	95 %	91 %
8C	P	P	76 %	67 %	96 %	89 %
9C	P	P	85 %	84 %	97 %	92 %

5 Como se muestra en las tablas 10A, 10B y 10C anteriores, todos los recubrimientos fabricados a partir de los copolímeros en emulsión de la invención, preparados con IA y un monómero de ácido sulfúrico, ofrecieron una mejor resistencia a la dilatación por el agua, una mejor resistencia a la captación de la suciedad y menor permeabilidad. Los ejemplos 4C y 8C, en los que se añadió ácido itacónico como material de alimentación después de haber incorporado el 50 % del material de monómeros, mejoraron la adhesión y la elongación.

Tabla 11: variantes del ácido itacónico en una formulación sustancialmente libre de zinc.

Ejemplo	BA	MMA	MAA	EHA	AN	IA	EUEMA	SSS
C1D	85	12,4	1,6				1	
C2D	85	12,4	1,6				1	
3D	85,4	12,4				0,8	1	0,5
4D	90,6				7	0,8	1	0,5
5D		5,4		85,3	7	0,8	1	0,5
6D	91,1				7	0,4	0,6	0,5**
7D	91,1				7	0,4	0,6	0,5**

10 Todos los ejemplos tienen 0,3 % en peso de benzofenona sobre los sólidos poliméricos, añadida antes de la formulación; se estableció que los monómeros de EUEMA empezara a incorporarse cuando el 80 % en peso de todo el material de alimentación de monómeros hubiera finalizado; ** en el ejemplo 6D, se inició la introducción del ácido itacónico cuando 0 % de todo el material de alimentación de monómeros había finalizado; ** en el ejemplo 7D, se estableció que el ácido itacónico empezara a incorporarse cuando el 50 % en peso de todo el material de alimentación de monómeros hubiera finalizado.

15 En los ejemplos C1D, C2D y 3D a 7D descritos en la tabla 11 anterior, todas las composiciones para recubrimientos se prepararon en una formulación de sólidos del 43 % de PVC/51 % en volumen, sin óxido de zinc (ZnO) excepto C1D, que tiene 3,9 % en peso del ZnO, sobre la base de los sólidos de los polímeros; a menos que se indicase otra cosa, las composiciones para recubrimientos se formularon de acuerdo con los ingredientes de la tabla 1A, excepto que se eliminó el óxido de zinc y se reemplazó con un PVC equivalente de carbonato de calcio. Las composiciones para recubrimientos se formularon usando una dispersión maestra de pigmentos y revenidos individuales de polímero e ingredientes de revenido. En la preparación de las composiciones para recubrimientos, el agua, el

20

- 5 dispersante, el neutralizador y el antiespumante se cargaron al caldero de mezcla y, mientras se mezclaba a baja velocidad, se añadieron carbonato de calcio y dióxido de titanio al caldero. Para triturar, la mezcladora se configuró a alta velocidad durante 15-30 minutos, o hasta que se obtuvo una buena molienda, es decir, una lectura de Hegman de 4,5-5,0 y luego se bajó la velocidad de la mezcladora, a su configuración más baja. Para el revenido, se añadió el copolímero en emulsión indicado y después se añadió una mezcla de antiespumante, agente anti-moho, agua y coalescente mientras se agitaba. En la premezcla, se combinaron propilenglicol e hidroxietilcelulosa en polvo en un recipiente separado y se los incorporó mientras se agitaba. Por último, el pH final se ajustó a un mínimo de 9,0 mientras se agitaba.

Tabla 12A

	ZnO	Adhesión a la espuma de poliuretano (PUF)				Propiedades mecánicas	
Ejemplo		Adhesión en seco N/m	Modo de fallos	Adhesión mojada N/m	Modo de fallos	Tracción Max (MPa)	Alargamiento de rotura, %
C1D	Sí	479	D	298	D/C	1,44	302
C2D	No	1033	C	403	D	0,64	335
3D	No	700	D	158	D	1,00	143
4D	No	963	A	193	D	1,01	189
5D	No	998	D/C	560	D	0,94	255
6D	No	1680	C	420	D	0,69	490
7D	No	1412	C	333	D	0,79	282

10

Tabla 12B

		Absorción de agua - Temp. ambiente			Absorción de agua - 70°C			Resistencia a la suciedad con benzofenona	
Ejemplo	ZnO	Alta dilatación inicial, %	7 días a temp. ambiente, %	14 días a temp. ambiente, %	Alta dilatación inicial, %	7 días en horno a 70°C, %	14 días en horno a 70°C, %	DPUR con UV	DPUR sin UV
C1D	Sí	19	9,3	7,9	16	10,0	8,9	96 %	74 %
C2D	No	16	12,0	8,5	23	14,9	14,6	99 %	75 %
3D	No	19	6,6	3,7	13	7,0	6,8	96 %	88 %
4D	No	15	9,2	6,4	17	10,7	10,5	97 %	94 %
5D	No	27	16,1	11,0	26	14,1	14,1	96 %	84 %
6D	No	18	15,3	11,4	24	19,0	18,6	95 %	84 %
7D	No	16	9,4	6,1	17	NA	NA	96 %	93 %

- 15 En las formulaciones libres de zinc como se muestra en las tablas 12A y 12B anteriores, la absorción de agua de los recubrimientos fabricados a partir de los copolímeros en emulsión según la invención del ejemplo 3D, preparados con IA y un monómero de ácido sulfúrico, ofrecieron una resistencia a la dilatación por el agua una resistencia a la captación de la suciedad y una resistencia a la tracción mejoradas, en comparación con el polímero de muestra del ejemplo C2D, libre de ácido metacrílico (MAA) Zn. Todos los ejemplos 3D a 7D de la invención presentan una mejor resistencia a la captación de la suciedad, especialmente sin UV. Los ejemplos 6D y 7D a con niveles escalonados y bajos de IA y niveles escalonados y bajos de EUEMA, monómero con adhesión ureido, presentan una adhesión superior.
- 20

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa para recubrir sustratos para techos, que comprende: (i) uno o más copolímeros en emulsión, que tienen una temperatura de transición del vidrio (Tg) de -45°C a 5-10°C, que tienen un peso molecular promedio en peso 100.000 a 1.000.000 y un tamaño de partícula promedio en peso de 80 a 500 nm, en donde el copolímero en emulsión comprende el producto de copolimerización de una mezcla de monómeros de lo siguiente: (a) de 65 % en peso a 94 % en peso de uno o más (met)acrilatos de alquilo C₄ a C₂₄ o una mezcla de uno o más (met)acrilatos de alquilo C₈ a C₂₄ con acrilato de butilo (BA), (b) de 5,65 a 34,65 % en peso de un monómero de vinilo duro, (c) de 0,25 % en peso a 1,6 % en peso de ácido itacónico (IA), y (d) 0,1 a 2,25 % en peso de uno o más monómeros de ácido adicionales, seleccionados de un monómero que contiene un grupo de ácido carboxílico etilénicamente insaturado, y un monómero de ácido sulfúrico, con la condición de que comprenda de 0,03 % a 0,8 % en peso de monómero de ácido de azufre y que la cantidad total de monómeros c) y d) sea del 2,5 % en peso o menos, en donde todos los porcentajes en peso del monómero se basan en los sólidos totales presentes en la mezcla de monómeros; y (ii) uno o más pigmentos, diluyentes y/o cargas en una cantidad total que sea tal que la composición tenga una concentración volumétrica de pigmento (% PVC) de 20 a 55,
- en la que la mezcla de monómeros comprende 19,5 % en peso o menos de cualquier monómero aromático de vinilo;
- en la que, además, la mezcla de monómeros comprende 11 % en peso o menos de (met)acrilonitrilo; y,
- en la que además todavía, la mezcla de monómeros comprende 20 % en peso o menos de cualquier monómero de vinilo duro que no sea estireno o (met)acrilonitrilo,
- donde todos los porcentajes en peso de los monómeros se basan en los sólidos totales presentes en la mezcla de monómeros; la temperatura de transición del vidrio se refiere a la temperatura de transición del vidrio del punto medio de un polímero, determinada por calorimetría diferencial de barrido, de acuerdo con la norma ASTM E-1356 (1991), con una velocidad de rampa de 20°C/minuto, en donde el tamaño de partícula promedio se refiere al tamaño de partícula promedio en peso determinado por dispersión de luz (LS) usando un analizador de tamaños de partícula BI-90 (Brookhaven Instruments Corp. Holtsville, NY) y el peso molecular promedio en peso se mide por cromatografía de permeación en gel acuosa (GPC) contra un ácido poliacrílico (PAA) estándar de un copolímero que se hidroliza en KOH.
2. La composición según la reivindicación 1, en la que la mezcla de monómeros comprende (c) de 0,3 a 1,0 % en peso de ácido itacónico (IA).
3. La composición según la reivindicación 1, en la que la mezcla de monómeros comprende 10 % en peso o menos de cualquier monómero aromático de vinilo.
4. La composición según la reivindicación 1, en la que la mezcla de monómeros comprende 8 % en peso o menos de (met)acrilonitrilo.
5. La composición según la reivindicación 1, en la que el monómero de ácido sulfúrico d) se selecciona entre estiren-sulfonato de sodio (SSS), acrilamidometil-propan-sulfonato (AMPS) y un tensioactivo que contiene ácido sulfúrico polimerizable.
6. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende, además, (iii) uno o más iones de metales de transición multivalentes o compuestos de iones de metales de transición multivalentes o sus sales, usados en una cantidad que no pigmente, ni contribuya al color, ni a la opacidad de los recubrimientos fabricados a partir de las composiciones que los contienen.
7. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que está sustancialmente libre de zinc y sustancialmente libre de iones de metales de transición multivalentes, en la que la composición tiene un % de PVC de 43 o superior y comprende un copolímero en emulsión que tiene una Tg de -30 a - 10°C, en la que, además, la mezcla de monómeros a partir de la cual se fabrica el copolímero en emulsión comprende b) un (met)acrilato de alquilo C₁ a C₃, en una cantidad de 8 a 20 % en peso, o su combinación, en donde todos los porcentajes en peso de los monómeros se basan en los sólidos totales presentes en la mezcla de monómeros.
8. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el copolímero en emulsión comprende, además, el producto de copolimerización de una mezcla de monómeros que tiene un monómero e) de 0,1 a 2 % en peso, sobre la base de los sólidos totales presentes en la mezcla de monómeros, de un monómero etilénicamente insaturado que promueve la adhesión.
9. Un sustrato para techos recubierto con la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
10. El sustrato para techos según la reivindicación 9, que se selecciona entre recubrimientos asfálticos; fieltros para techos; membranas poliméricas sintéticas; membranas de betún modificadas; poliuretano espumado; metales, sustratos previamente pintados; sustratos con capa de imprimación; sustratos con una primera mano; sustratos desgastados y sustratos expuestos a la intemperie.