

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 414**

51 Int. Cl.:

C09D 7/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.03.2014** **PCT/EP2014/000557**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014** **WO14139644**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2014** **E 14709546 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017** **EP 2970700**

54 Título: **Sistemas de pinturas con contenido en celulosa**

30 Prioridad:

15.03.2013 DE 102013004554

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

28.03.2018

73 Titular/es:

CLARIANT INTERNATIONAL LTD. (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH

72 Inventor/es:

NIEDERLEITNER, TOBIAS;
HERRLICH, TIMO;
BRÖHMER, MANUEL y
GÖRES, STEFANIE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 661 414 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

Sistemas de pinturas con contenido en celulosa

La invención se refiere a sistemas de pinturas con contenido en celulosa químicamente no modificada, así como al uso de combinaciones de celulosa/cera en pinturas para mejorar el comportamiento de sedimentación y redispersión y de una mejora significativa de la resistencia al rayado y la tactilidad.

Introducción:

Por pinturas se entiende según la norma DIN EN 971-1, en general, sustancias de revestimiento con un cuadro de propiedades determinado. Las pinturas tienen, conforme a la norma, la misión de conseguir, en calidad de sustancias de revestimiento líquidas, en forma de pasta o también en forma de polvo, revestimientos ópticamente cubrientes, con propiedades decorativas, protectoras y eventualmente también técnicas específicas. Así, el documento EP 2 143 776 da a conocer, por ejemplo, pinturas luminiscentes a base de óxidos de metales de tierras raras que también pueden ser empleadas para el revestimiento de materiales con contenido en celulosa. Las pinturas se pueden clasificar, entre otros, según el tipo de formador de película (pintura de resina alquídica, pintura de resina de acrilato, pintura de nitrato de celulosa, pintura de resina epoxídica, pintura de resina de poliuretano, etc.). Como aglutinantes se definen, según la norma anterior, las porciones exentas de pigmentos y cargas del revestimiento secado o bien endurecido. Por consiguiente, el aglutinante se compone de un formador de película y de la porción no volátil de los aditivos. Sistemas de pinturas no secados o bien no endurecidos se componen, por norma general, de un formador de película tal como, p. ej., una resina epoxídica, resina de poliéster, poliuretano, derivado de celulosa, resina de acrilato, etc. y, eventualmente, otros componentes tales como disolventes, aditivos, cargas y pigmentos. Sistemas exentos de disolventes se utilizan habitualmente sobre una base acuosa, por ejemplo en forma de pinturas de dispersión, o están totalmente exentos de disolvente, dado que el formador de película ya se presenta en forma líquida (p. ej., monómeros líquidos). Además de ello, a sistemas de pinturas se les agregan aditivos para el ajuste de las propiedades de uso deseadas. Así, por ejemplo, se añaden ceras micronizadas con el fin de conferir a las superficies de las pinturas una resistencia al rayado mejorada, un mateado, una resistencia frente al pulido y una estabilidad frente a marcas de metales (véase, p. ej., Fette, Seifen, Anstrichmittel 87, N° 5, páginas 214 – 215 (1985)). Una protección asimismo eficaz de la superficie de la pintura se alcanza mediante la adición de determinadas siliconas, las cuales, de manera similar a las ceras, mediante la reducción del coeficiente de rozamiento de deslizamiento de la pintura secada reducen el denominado bloqueo (en inglés “blocking”) y, con ello, mejoran la resistencia al rayado (véase Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, Vol. A 18, Cap. 4.3 Paints & Coatings, Weinheim, 1991, página 466). La resistencia al rayado es particularmente importante en el caso de películas de barniz y pinturas de barniz que están expuestas a solicitudes mecánicas tales como, p. ej., en el caso de suelos o muebles tales como, p. ej., escritorios, mesas de comedor, etc., o en el caso de diversos objetos de uso tales como, p. ej., juguetes infantiles. Sin embargo, en particular en el caso de los suelos, junto a la resistencia al rayado juega también un importante papel la seguridad a caminar y, con ello, una disminución del riesgo de resbalar, es decir, un coeficiente de rozamiento de deslizamiento elevado. En el caso de objetos de uso y superficies de muebles se desea a menudo una tactilidad agradable. A diferencia del rozamiento de deslizamiento y la resistencia al rayado, que pueden ser cuantificados mediante mediciones, la tactilidad sólo puede determinarse cualitativamente. Como medida del tacto se utilizan términos tales como, p. ej., “blando” (“soft touch”), aterciopelado, liso, áspero, duro, etc. Las propiedades de la superficie se pueden ver afectadas, tal como se describe en el documento DE 10 2007 059 733, también por la adición de nitrones polifuncionales (“polinitrones”). Los polinitrones consolidan o bien estructuran todos los polímeros insaturados a bajas temperaturas y sin el uso de un catalizador. Con ello, en función de la cantidad de los polinitrones empleados, se influye sobre las propiedades ópticas y las propiedades mecánicas de la superficie barnizada tal como, p. ej., el efecto de mateado. Efectos de “Soft touch/feel” se consiguen en sistemas de pintura habituales mediante la adición de determinadas ceras o siliconas, o directamente mediante un aglutinante de poliuretano muy blando. Un tacto de blando a aterciopelado se encuentra en este caso la mayoría de las veces en directa contradicción con la resistencia al rayado requerida. Además, particularmente en el caso de superficies de madera barnizadas, una tactilidad artificial, no natural, conduce a menudo a una devaluación subjetiva por parte del usuario. En su lugar, se requieren superficies barnizadas cuya tactilidad corresponda a la de la madera natural.

Existe en el mercado una necesidad continua de superficies barnizadas con un tacto suave y natural en unión con una resistencia al uso continuo, las cuales se alcanzan, por norma general, mediante una mejora de la resistencia al rayado. Ambas propiedades en conjunto se pueden reunir con dificultad en un sistema de pintura.

El empleo de celulosa en pinturas está limitado hasta ahora a derivados de celulosa. Esto se ha de atribuir a que la celulosa es absolutamente insoluble en todos los disolventes orgánicos habituales y, en particular, en agua. Por lo tanto, el empleo en pinturas lo encuentran hasta ahora sólo derivados de celulosa (véase BASF-Handbuch, Lackiertechnik, Vincentz-Verlag, 2002, Cap. Rohstoffe, página 45). Así, ya en el documento GB 1320452 se propuso el uso de resinas de celulosa como formadores de película. En particular, nitrato de celulosa y éster de celulosa se han descrito suficientemente en sistemas de pintura tanto como aditivo como en calidad de formador de película. Así, la celulosa se puede modificar a un nivel de esterificación diferente con ácidos orgánicos e inorgánicos para dar nitrato de celulosa, así como ésteres del ácido acético, propiónico y butírico. Los ésteres de la celulosa con ácidos orgánicos destacan, en particular, por una resistencia a la luz mejorada y por la combustibilidad reducida de nitrato

de celulosa. Junto a ello, ésteres de celulosa se distinguen por una resistencia al calor y al frío mejorada con respecto al nitrato de celulosa, pero para ello muestran también una compatibilidad peor con otras resinas y disolventes orgánicos. En parte, este inconveniente puede compensarse mediante el empleo de ésteres mixtos.

El empleo de derivados de celulosa para la microencapsulación de sustancias activas se describe en el documento EP 1 818 370. Algunos aditivos que se añaden a la pintura como sustancias activas para mejorar la resistencia a la corrosión o como insecticidas tienen en la composición definitiva solamente una pequeña estabilidad, dado que pueden interactuar con otros aditivos o, sencillamente, pueden descomponerse mediante la acción de la luz o la humedad. De manera correspondiente, el documento EP 1 818 370 da a conocer sustancias activas encapsuladas que no tienen influencia alguna sobre las otras propiedades de la pintura no endurecida tal como, p. ej., la viscosidad.

Cargas a base de celulosa se emplean habitualmente en forma de metiléter o etiléter para controlar las propiedades reológicas de los sistemas de pinturas líquidos. Por el contrario, se conoce poco sobre el empleo de celulosa químicamente no modificada en pinturas. Así, por ejemplo, en el documento WO 2011/075837 se describen celulosa nanocristalina y celulosa nanocristalina silanizada para aplicaciones de pintura. La celulosa nanocristalina (NCC) se obtiene a partir de celulosa purificada que se obtiene mediante hidrólisis ácida y una subsiguiente dispersión, p. ej., bajo tratamiento con ultrasonidos. Las fibras de celulosa descompuestas de esta forma en fibrillas individuales tienen un diámetro de 5 - 70 nm una longitud de hasta 250 nm. Junto a un efecto de mateado y una disminución de las propiedades hidrofóbicas de la superficie, mediante el empleo de celulosa nanocristalina se observó, sin embargo, una disminución de la resistencia al rayado de la pintura de poliuretano empleada. El efecto pudo sólo compensarse hasta sobrecompensarse mediante el empleo de celulosa nanocristalina silanizada y, con ello, químicamente modificada.

El documento WO 2010/043397 menciona el uso de celulosa ultrafina como aditivo para revestimientos. En este caso, se trata asimismo de partículas de celulosa muy finas con un diámetro de 20 nm a 15 µm. El empleo de la celulosa ultrafina condujo a un efecto de mateado y a una resistencia al rayado incrementada de las superficies revestidas.

Además de ello, sistemas de pinturas con contenido en celulosa, condicionados por la insolubilidad de la celulosa y las diferencias de densidades con respecto al formador de película, no son estables y tienden a una rápida sedimentación. Esto es válido en particular medida para sistemas de pinturas con una baja viscosidad. La segregación que se manifiesta durante el almacenamiento de los sistemas de pinturas dificulta la manipulación. El precipitado que se forma después de un corto tiempo, que se compone ante todo de celulosa, es sumamente compacto y sólo se puede redispersar con dificultad.

Por consiguiente, al empleo de celulosa químicamente no modificada como componente aditivo en sistemas de pintura se le oponen inconvenientes agravantes y, por lo tanto, existe la necesidad de remediar estos inconvenientes.

Sorprendentemente, se encontró que un sistema de pintura en el que se emplea celulosa químicamente no modificada con una longitud de fibra media determinada y una relación de aspecto medio determinado, muestra una tácilidad atractiva natural, así como una resistencia al rayado mejorada del revestimiento y, en combinación con una cera de polietileno y/o de Fischer-Tropsch y/o una cera de amida y/o una cera de base biológica, experimenta una estabilización imprevista de la formulación de pintura frente a la sedimentación.

Además de ello, mediante el empleo de esta combinación se pudo conseguir de manera sorprendente una mejora significativa de la resistencia al rayado.

Por lo tanto, objeto de la invención es un sistema de pintura, que contiene

a) celulosa químicamente no modificada, así como

b) opcionalmente, ceras de poliolefina y/o de Fischer-Tropsch y/o ceras de amida y/o ceras de base biológica, así como

c) formadores de película y

d) opcionalmente, disolventes o agua, así como

e) opcionalmente, pigmentos, así como

f) opcionalmente, aditivos volátiles y/o no volátiles,

en donde la celulosa químicamente no modificada presenta una longitud de fibra media entre 7 µm y 100 µm, preferiblemente entre 15 µm y 100 µm, de manera particularmente preferida entre 15 µm y 50 µm, así como una relación de aspecto media menor que 5.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para mejorar la relación de sedimentación y redispersión y la

resistencia al rayado de sistemas de pinturas, caracterizado porque al sistema de pintura se le añade una o varias ceras de poliolefina y/o de Fischer-Tropsch y/o ceras de amida y/o ceras de base biológica, así como celulosa químicamente no modificada, que posee una longitud media de la fibra entre 7 µm y 100 µm, preferiblemente entre 15 µm y 100 µm, de manera particularmente preferida entre 15 µm y 50 µm, así como una relación de aspecto media menor que 5. El sistema de pintura puede contener, además, pigmentos y disolventes o agua, así como otros aditivos volátiles y/o no volátiles.

Dado que mediante la adición de celulosa químicamente no modificada con una longitud media de la fibra entre 7 µm y 100 µm, preferiblemente entre 15 µm y 100 µm, de manera particularmente preferida entre 15 µm y 50 µm, así como una relación de aspecto media menor que 5, se puede alcanzar una mejora de la resistencia al rayado y de la tactilidad de un revestimiento con respecto a un revestimiento sin aditivos de celulosa, la invención se refiere, además, a un procedimiento para mejorar la resistencia al rayado y conseguir una tactilidad suave del revestimiento (sistema de pintura endurecido), caracterizado porque al sistema de pintura se le añade celulosa químicamente no modificada, que posee una longitud media de la fibra entre 7 µm y 100 µm, preferiblemente entre 15 µm y 100 µm, de manera particularmente preferida entre 15 µm y 50 µm, así como una relación de aspecto media menor que 5.

Los sistemas de pinturas pueden contener, además, pigmentos y disolventes y/o agua, así como otros aditivos volátiles y/o no volátiles.

En calidad de pigmentos, formadores de película, coadyuvantes y disolventes entran en principio en consideración todos los materiales adecuados tal como se describen, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, Vol. A 18, Cap. Paints & Coatings, Weinheim, 1991, página 368 y siguientes o en BASF-Handbuch, Lackiertechnik, Vincentz-Verlag, 2002, Cap. Rohstoffe, página 28 y siguientes.

Por aglutinantes se entienden, análogamente a la norma DIN 971-1, las porciones exentas de pigmentos y cargas del revestimiento secado o bien endurecido. Junto al formador de película contienen además otros aditivos no volátiles. Por revestimiento se entiende el sistema de pintura endurecido o bien secado (véase, BASF-Handbuch, Lackiertechnik, Vincentz-Verlag, 2002, Cap. Rohstoffe, página 26).

Como formadores de película son adecuadas, de acuerdo con la invención, resinas tanto basadas en poliuretano como basadas en epóxido, ambas tanto en una forma de realización de 1 como de 2 componentes. Además, formadores de película adecuados son, junto a derivados de celulosa, p. ej., nitrato de celulosa y ésteres de celulosa, también resinas alquídicas, así como sistemas basados en acrilato tales como, p. ej. poli(metacrilato de metilo).

Formadores de película basados en epóxido son resinas de poliadición que se reticulan mediante monómeros bifuncionales con contenido en epóxido tales como, p. ej., bisfenol-A-bisglicidiléter, éster diglicidílico del ácido hexahidroftálico, etc., o prepolímeros o macromonómeros en unión con otro participante en la reacción (endurecedor). Por lo tanto, habitualmente se elaboran como resinas de 2 componentes. Endurecedores típicos son aminas, anhídridos de ácido o ácidos carboxílicos. Como aminas se emplean a menudo diaminas alifáticas, p. ej., etilendiamina, dietilentriamina, trietiltetraamina, etc., así como aminas cicloalifáticas tales como, p. ej., isoforondiamina, etc. o diaminas aromáticas tales como, p. ej., 1,3-diaminobenceno, etc. Como anhídridos de ácido encuentran aplicación, por ejemplo, anhídrido del ácido ftálico o diésteres del anhídrido del ácido trimelítico. Formadores de película basados en epóxido de este tipo y su aplicación en pinturas, así como formas de realización basadas en disolventes, exentas de disolventes o al igual que también basadas en agua adecuadas se describen en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, Vol. A 18, Paints & Coatings, Cap. 2.10, Weinheim, 1991, páginas 407 - 412.

Formadores de película basados en poliuretano son asimismo resinas de poliadición, las cuales se hacen reaccionar a partir de monómeros con contenido en isocianato en unión con alcoholes multivalentes. Se diferencia, en función de la composición química de la resina, entre pinturas de PU de 1 componente y pinturas de PU de 2 componentes. Monómeros con contenido en isocianato típicos se basan, por ejemplo, en tolueno diisocianato (TDI) y difenilmetano diisocianato (MDI), difenilmetano diisocianato polimérico (PMDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI). Los polioles se emplean típicamente en una complejidad diferente en forma de poliéster-polioles, copolímero de ácido acrílico y poliéter-polioles. Las resinas de PU existen en forma de sistemas con contenido en disolventes, exentos de disolventes, al igual que también como sistemas basados en agua. Resinas de PU para pinturas se describen de forma detallada en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, Vol. A 18, Paints & Coatings, Cap. 2.9, Weinheim, 1991, páginas 403 - 407.

Los poliésteres se pueden dividir en aglutinantes de poliéster saturados e insaturados. Aglutinantes de poliéster se forman a partir de ácidos carboxílicos multivalentes tales como, p. ej., ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, ácido adipico, ácido sebáico, ácidos grasos diméricos, etc. y a partir de polioles tales como, p. ej., etilenglicol, dietilenglicol, glicerol, butanodiol, hexanodiol, trimetilolpropano, etc. En función de la rigidez de los diácidos y de los polioles las propiedades mecánicas se pueden controlar desde blandas a duras. Los poliésteres insaturados disponen, adicionalmente, además de grupos vinilo polimerizables que pueden reticularse mediante luz UV o iniciadores en los radicales. Poliésteres para pinturas se describen en Ullmann's Encyclopedia of Industrial

Chemistry, 5ª edición, Vol. A 18, Paints & Coatings, Cap. 2.6 y 2.7, Weinheim, 1991, páginas 395 - 403.

Las resinas alquídicas pertenecen al grupo de los poliésteres. A éstas se las puede dividir según su mecanismo de secado en sistemas de secado al aire y de secado en estufa. Químicamente, las resinas alquídicas se forman mediante la reacción de alcoholes multivalentes tales como, p. ej., glicerol, pentaeritritol, etc. con ácidos polivalentes tales como, p. ej., ácido ftálico, anhídrido del ácido ftálico, ácido tereftálico, etc. en presencia de aceites o bien de ácidos grasos insaturados tales como, p. ej., ácido linoleico, ácido oleico, etc. La mayoría de las veces a resinas alquídicas se añaden catalizadores aceleradores de la reticulación, los denominados desecantes. Resinas alquídicas y sus formas de realización se describen, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, Vol. A 18, Paints & Coatings, Cap. 2.6, Weinheim, 1991, páginas 389 - 395.

A los formadores de película más importantes a base de celulosa pertenecen nitrato de celulosa y los ésteres de celulosa tales como, p. ej., acetato de celulosa, acetobutiratos y acetopropionatos de celulosa. La materia prima para derivados de celulosa correspondiente es celulosa nativa purificada, la cual se obtiene la mayoría de las veces directamente de la madera. Agentes de derivatización son, por ejemplo, ácido nítrico y sulfúrico, así como los anhídridos de ácido de, p. ej., ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico. A diferencia de celulosa químicamente no tratada, los derivados de celulosa son solubles en disolventes orgánicos, en particular en acetona y éster etílico del ácido acético. Formadores de película de derivados de celulosa se describen en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, Vol. A 18, Paints & Coatings, Cap. 2.2, Weinheim, 1991, páginas 369 - 374.

Debido a su muy buena disponibilidad, la celulosa es industrialmente de un interés particular. La celulosa es el compuesto orgánico que se presenta más frecuentemente en la naturaleza y, con ello, también el polisacárido más frecuente. Como materia prima renovable, con aproximadamente el 50% en peso representa el componente principal de las paredes de las células vegetales. La celulosa es un polímero que se compone del monómero glucosa, con el cual está enlazado a través de enlaces β -1,4-glucosídicos y se compone de varios cientos a diez mil unidades repetitivas. Las moléculas de glucosa están retorcidas entre sí en cada caso en 180° en la celulosa. Con ello, el polímero adquiere, a diferencia de, p. ej., el polímero de glucosa almidón, una forma lineal. El aprovechamiento industrial de celulosa como materia prima de la industria química se extiende a lo largo de diferentes sectores de aplicación. El aprovechamiento material abarca en este caso, entre otros, el aprovechamiento de materia prima del papel, así como para la producción de vestidos. Las fuentes de celulosa principalmente utilizadas para ello son la madera y el algodón.

En la madera, la celulosa se presenta, ante todo, en forma de finas microfibrillas cristalinas que están enlazadas a través de puentes H para formar macrofibrillas. En unión con hemicelulosa y lignina, éstas forman la pared celular de las células vegetales.

La obtención industrial de celulosa a partir de madera tiene lugar a través de diferentes procesos de disgregación de las células. En el caso de estos procedimientos, lignina y hemicelulosa se degradan y disuelven. Entre los procedimientos de disgregación químicos se diferencian el procedimiento al sulfato (alcalino) y el procedimiento al sulfito (ácido). En el caso del procedimiento al sulfito se disgregan, por ejemplo, recortes de madera con agua y dióxido de azufre (SO_2) a presión elevada y a temperatura elevada. En este proceso, la lignina es disociada mediante sulfonación y, así, se transforma en una sal hidrosoluble del ácido ligninsulfónico, que puede ser separada fácilmente de las fibras. La hemicelulosa presente es transformada en azúcar mediante hidrólisis ácida, en cada caso en función del valor del pH que está presente en la madera. La celulosa obtenida a partir de este procedimiento puede entonces continuar siendo modificada o bien derivatizada químicamente. Alternativamente, después del lavado, se puede obtener la carga químicamente no tratada. Otros procedimientos de disgregación menos importantes se basan en procedimientos de disgregación mecánicos y termo-mecánicos, así como en procedimientos de disgregación químico-termo-mecánicos.

En el sentido de la invención, la celulosa no es químicamente modificada en el caso de estos procedimientos de disgregación. En Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, Vol. A 5, Weinheim 1986, Cap. Cellulose, página 375 y siguientes se encuentra una descripción detallada con respecto a celulosa.

Adecuada en el sentido de la invención es celulosa químicamente no modificada con un tamaño de partículas, medido mediante difracción láser con un valor $D_{99} \leq 100 \mu\text{m}$, preferiblemente $a \leq 50 \mu\text{m}$. El valor D_{99} indica el tamaño de partícula presente como máximo en la mezcla de partículas. Polvos de celulosa correspondientes pueden obtenerse eventualmente también a partir de material celulósico más tosco mediante fraccionamiento, p. ej., cribado o tamizado, o mediante micronización. La celulosa se describe, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, Vol. A 5, Weinheim 1986, Cap. Cellulose, página 375 y siguientes.

La celulosa químicamente no modificada se emplea, referido al sistema de pintura, en una cantidad de 0,1 a 12% en peso, preferiblemente de 0,2 a 6% en peso, de manera particularmente preferida de 1,0 a 2,0% en peso.

Como componente de cera son adecuadas ceras hidrocarbonadas sintéticas tales como, p. ej., ceras de poliolefina. Éstas pueden prepararse mediante degradación térmica de materiales sintéticos de poliolefina ramificados o no ramificados o mediante polimerización directa de olefinas. Como procedimientos de polimerización entran en consideración, por ejemplo, procedimientos en los radicales, en los que las olefinas, por norma general etileno, se

hacen reaccionar a presiones y temperaturas elevadas para formar cadenas poliméricas ramificadas en mayor o menor medida; junto a ello, entran en consideración procedimientos en los que el etileno y/o 1-olefinas superiores tales como, p. ej., propileno, 1-butenio, 1-hexeno, etc. se polimerizan con ayuda de catalizadores metalo-orgánicos, por ejemplo catalizadores de Ziegler-Natta o de metalloceno, para formar ceras no ramificadas o ramificadas.

5 Métodos correspondientes para la preparación de ceras de homopolímeros y copolímeros de olefina se describen, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, Vol. A 28, Weinheim 1996 en el Capítulo 6.1.1./6.1.2. (Polimerización a alta presión, (Ceras), el Capítulo 6.1.2. (Polimerización de Ziegler-Natta, Polimerización con catalizadores de metalloceno), así como en el Capítulo 6.1.4. (Degradación térmica).

Además, pueden emplearse las denominadas ceras de Fischer-Tropsch. Éstas se preparan catalíticamente a partir de gas de síntesis y se diferencian de ceras del polietileno por masas molares medias bajas, distribuciones estrechas de las masas y bajas viscosidades de fusión.

10

Las ceras hidrocarbonadas empleadas pueden estar no funcionalizadas o funcionalizadas por grupos polares. La incorporación de funciones polares de este tipo puede tener lugar posteriormente mediante la correspondiente modificación de las ceras no polares, p. ej., por oxidación con el aire o mediante injerto de monómeros de olefina polares, por ejemplo, ácidos carboxílicos α,β -insaturados y/o sus derivados, por ejemplo ácido acrílico o anhídrido del ácido maleico. Además, ceras polares pueden prepararse mediante copolimerización de etileno con comonómeros polares, por ejemplo, acetato de vinilo o ácido acrílico; además, por degradación oxidativa de homopolímeros y copolímeros de etileno de elevado peso molecular, no céreos. Ejemplos correspondientes se encuentran, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, Vol. A 28, Weinheim 1996, Capítulo 6.1.5.

15 20

Ceras polares adecuadas son, además, ceras de amida a las que se puede acceder, p. ej., mediante reacción de ácidos carboxílicos de cadena larga, p. ej., ácidos grasos, con aminas monovalentes o polivalentes. Ácidos grasos típicamente utilizados para ello presentan longitudes de cadena en el intervalo entre 12 y 24, preferiblemente entre 16 y 22 átomos de C y pueden ser saturados o insaturados. Ácidos grasos empleados de preferencia son los ácidos C_{16} y C_{18} , en particular ácido palmítico y ácido esteárico o mezclas a base de estos dos ácidos. Como aminas entran en consideración, junto al amoníaco, en particular aminas orgánicas polivalentes, p. ej., divalentes, siendo preferida etilendiamina. Particularmente preferido es el uso de cera usual en el comercio bajo la denominación cera EBS (etilenbisestearoildiamida), preparada a partir de ácido esteárico técnico y etilendiamina.

25

Además, pueden emplearse ceras de base biológica de las que se trata, por norma general, de ceras de éster polares. En general, por ceras de base biológica se entienden aquellas ceras que se basan en una base de materia prima renovable. En este caso, se puede tratar tanto de ceras de éster nativas como de ceras de éster químicamente modificadas. Ceras de base biológica nativas típicas se describen, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, Vol. A 28, Weinheim 1996 en el Capítulo 2 (Ceras). A ellas pertenecen, por ejemplo, ceras de palma tales como cera de carnauba, ceras de pastos tales como cera de candelilla, cera de caña de azúcar y ceras de paja, cera de abejas, cera de arroz, etc. Ceras químicamente modificadas resultan, la mayoría de las veces, por esterificación, transesterificación, amidación, hidrogenación, etc. a partir de ácidos grasos basados en aceites vegetales. Por ejemplo, a ellos pertenecen también productos de metátesis de aceites vegetales.

30 35

A las ceras de base biológica pertenecen, además de ello, también ceras de Montana, ya sea en forma no modificada o en forma refinada o bien derivatizada. Datos detallados con respecto a ceras de este tipo se encuentran, p. ej., en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, Vol. A 28, Weinheim 1996, Capítulo 3. (Ceras).

40

Para la incorporación de las ceras en el sistema de pintura entran en consideración diferentes procedimientos. Por ejemplo, la cera se puede disolver en caliente en un disolvente y adquiere, mediante el subsiguiente enfriamiento, dispersiones o masas finamente divididas y líquidas de consistencia pastosa que se mezclan con el sistema de pintura. Además, es posible la molienda de las ceras en presencia de disolventes. De acuerdo con una tecnología ampliamente difundida, las ceras se incorporan con agitación en la receta de la pintura también como sólidos en forma de polvos finísimamente divididos ("micronizados"). Los polvos finísimamente divididos se preparan mediante molienda, p. ej., en molinos de chorro de aire, o mediante pulverización. Los tamaños medios de partículas (valores D_{50} o bien medianos) de polvos de este tipo oscilan, por norma general, en el intervalo entre 5 y 15 μm . El valor D_{99} de los micronizados de cera empleados se encuentra como máximo en 100 μm , preferiblemente en como máximo 60 μm , de manera particularmente preferida en como máximo 50 μm . Una premisa para la aptitud de molienda para formar un micronizado es una dureza no demasiado baja o bien fragilidad de los productos de cera.

45 50

Las ceras se emplean, referido al sistema de pintura, en una cantidad de 0,1 a 12,0% en peso, preferiblemente de 0,2 a 6,0% en peso, de manera particularmente preferida de 1,0 a 2,0% en peso.

55

La celulosa químicamente no modificada puede incorporarse por dispersión antes o después de la adición del sistema de pintura con cera; también es posible una adición común mediante la incorporación de una mezcla a base de cera micronizada y celulosa no modificada. Como particularmente ventajoso se ha manifestado micronizar conjuntamente la celulosa no modificada y la cera y emplearlas como mezcla micronizada. También aquí la mezcla

micronizada puede incorporarse por dispersión antes o después de la adición del sistema de pintura de impresión. Los métodos de dispersión son conocidos por el experto en la materia; por norma general, para ello se utilizan órganos agitadores o mezcladores de rápido funcionamiento, p. ej., discos mezcladores o disolvedores.

- 5 En combinación con ceras de poliolefina y/o de Fischer-Tropsch y/o de amida y/o cera de base biológica, una celulosa químicamente no modificada en un sistema de pintura líquido muestra una tendencia a la sedimentación reducida, el poso sedimentado puede redispersarse más fácilmente. Además, la pintura espesada muestra una resistencia al rayado significativa.

- 10 Los sistemas de pintura de acuerdo con la invención pueden contener aditivos volátiles y no volátiles adicionales tales como, p. ej., plastificantes, agentes reticulantes, aceleradores de la reticulación, estabilizadores UV, antioxidantes, tensioactivos, coadyuvantes de la humectación, antiespumantes, agentes tixotrópicos y otros coadyuvantes en concentraciones de aditivo habituales.

- 15 Particularmente adecuados se manifiestan sistemas de pintura de acuerdo con la invención en el caso de utilizarlas como barniz de madera, en particular para el barnizado de muebles de madera, suelos de madera y objetos de madera de cualquier tipo. El empleo de celulosa químicamente no modificada con una dimensión de acuerdo con la invención determina un tacto (tactilidad) suave a leñoso y natural a diferencia de una pintura sin carga.

Los siguientes Ejemplos han de explicar con mayor detalle la invención, pero sin limitarla a los mismos.

Ejemplos:

Exámenes técnicos de aplicación.

- 20 Como materia prima para las celulosas químicamente no modificadas de acuerdo con la invención se emplearon Arbocel UFC M 8, Arbocel BE 600-30 PU y Arbocel BWW 40. Como sustancia comparativa servían partículas de almidón de maíz (fabricante Roquette GmbH) que se fraccionaron mediante cribado en relación con el tamaño de partículas. Así, se pudieron someter a ensayo, entre otras, diferentes distribuciones del tamaño de partículas. Los tipos Arbocel se diferencian asimismo en relación con sus distribuciones del tamaño de partículas.

- 25 Como ceras se utilizaron los siguientes productos usuales en el comercio del surtido de los productos Clariant (Deutschland) GmbH:

- Ceridust 2051: cera de Fischer-Tropsch micronizada; D99 < 50 µm;
- Ceridust 3620: cera de polietileno micronizada; D99 < 50 µm.
- Ceridust 5551: cera de Montana micronizada; D99 < 50 µm.

- 30 La determinación de los tamaños de partículas característicos D50, D90 y D99 tuvo lugar según la norma ISO 13320-1 sobre la base de una medición por difracción láser con ayuda de un aparato Mastersizer 2000 (Malvern). Las muestras se trataron previamente para ello con una unidad de dispersión en seco (Scirocco 2000).

Tabla 1: Tamaño de partículas de las ceras/polímeros glucosídicos empleados.

	D50 [µm]	D90 [µm]	D99 [µm]
almidón de maíz nativo	14,2	23,2	38,8
almidón de maíz cribado	8,8	12,6	21,3
Arbocel UFC M 8	11,5	24,7	45,2
Arbocel BE 600-30 PU	34,0	85,6	276,0
Arbocel BWW 40	64,3	210,7	593,7
Ceridust 2051	7,0	12,8	21,2
Ceridust 3620	8,7	15,4	24,7
mezcla a base de cera de polietileno micronizada y cera de polietileno oxidada micronizada	9,1	15,4	24,7
Ceridust 5551	8,7	14,7	24,5
mezcla a base de cera de polietileno micronizada con	6,1	11,0	18,2

almidón			
Arbocel UFC M 8 / Ceridust 3620 (50:50), mezcla de polvos	9,4	18,7	33,5
Arbocel BE 600-30 / Ceridust 3620 (50:50), mezcla de polvos	15,2	62,2	176,2

Determinación de la resistencia al rayado

- 5 Para la determinación de la resistencia al rayado, el sistema de pintura a examinar se aplicó sobre una superficie de vidrio y se sometió a ensayo con una varilla de examen de la dureza de la razón social Erichsen (tipo 318). La resistencia al rayado se determinó en base a la norma DIN ISO 1518 con la varilla de examen de la dureza y una punta de grabado según Bosch con un diámetro de 0,75 mm. La huella de rayado debía ser de aprox. 10 mm de longitud y debía dejar una clara marca en la pintura. Mediante el ajuste de la tensión del muelle pueden ejercerse diferentes fuerzas sobre la superficie de la pintura. La fuerza que es necesaria para dejar una clara marca en la pintura se midió para las más diversas formulaciones de pintura.

10 Evaluación de la tactilidad

La evaluación de la tactilidad de las distintas superficies de la pintura se determinó mediante frotamiento con el dorso de la mano. Además, se llevó a cabo la evaluación de 20 personas con el fin de obtener opiniones independientes. La evaluación en las Tablas corresponde a la opinión de la mayoría.

Determinación del coeficiente de rozamiento de deslizamiento

- 15 El coeficiente de rozamiento de deslizamiento se determinó con un dispositivo de ensayo de fricción-pelado, Modelo 225-1, de la razón social Thwing-Albert Instruments Company, basándose en el método ASTM D2534. Para ello, sobre el aparato de análisis se aplicó una placa de vidrio revestida con la pintura a ensayar. A continuación, se colocó sobre la superficie revestida un carro metálico recubierto con cuero (349 g). A continuación, se hizo pasar el carro con una velocidad constante (15 cm/min) por encima de la superficie de vidrio revestida. Se midió la fuerza que se requería con el fin de hacer pasar el carro. Dado que se determinó el coeficiente de rozamiento de deslizamiento dinámico, se pudo desechar la fuerza inicial que se requiere con el fin de poner en movimiento el carro.

Examen del comportamiento de sedimentación y redispersión

- 25 En una probeta graduada se dispersaron en cada caso 4 g de la muestra a examinar en 200 g de una pintura de poliuretano con contenido en disolvente de 2 componentes (PUR 2 K) y en 200 g de acetato de butilo; la dispersión se dejó reposar. El grosor de capa del sedimento depositado se leyó a intervalos de tiempo predeterminados. Cuanto menor sea el valor determinado, tanto más denso será el sedimento y tanto mayor será la tendencia a la sedimentación. La capacidad de redispersión del sedimento se examinó mediante una oscilación cuidadosa de la probeta graduada. Los resultados están recogidos en la Tabla 2.

Tabla 2: Comportamiento de sedimentación así como de redispersión.

Ejemplo		Espesor del grosor del sedimento leído [cm]			Capacidad de redispersión tras 1 semana
		tras 1 h	tras 24 h	tras 1 semana	
1 (Comp.)	Almidón de maíz nativo en PUR 2 K	0,9	1,1	1,1	Sedimento compacto, necesario volteo reiterado para la redispersión
2 (Inv.)	Arbocel BE 600-30 PU en PUR 2 K	0,3	1,9	1,9	Sedimento compacto, necesario volteo reiterado para la redispersión
3 (Inv.)	Arbocel BE 600-30 / Ceridust 3620 (50:50), mezcla de polvos en PUR 2 K	Ningún sedimento reconocible	2,2	2,2	Sedimento nebuloso a indeterminado; suficiente volteo único para la redispersión
4 (Inv.)	Almidón de maíz nativo en acetato de butilo	0,8	1,0	1,0	Sedimento compacto, necesario volteo reiterado para la redispersión

5 (Inv.)	Arbocel BE 600-30 PU en acetato de butilo	2,4	2,4	2,4	Sedimento nebuloso a indeterminado; suficiente volteo único para la redispersión
6 (Inv.)	Arbocel BE 600-30 / Ceridust 3620 (50:50), mezcla de polvos en acetato de butilo	3,6	3,5	3,5	Sedimento nebuloso a indeterminado; suficiente volteo único para la redispersión

La Tabla 2 muestra que cuanto mayor sea el grosor del sedimento, tanto mejor se pueden redispersar las partículas. Almidón de maíz nativo forma en ambos sistemas un sedimento compacto, el cual sólo se puede redispersar con dificultad. Las mezclas de polvo a base de celulosa nativa Arbocel BE600-30 PU y cera de polietileno mostraron en ambos sistemas una tendencia a la sedimentación claramente reducida y las mejores aptitudes de redispersión. La celulosa nativa Arbocel BE600-30 PU sola mostró asimismo una tendencia a la sedimentación mejorada. En la pintura PUR 2 K, la capacidad de redispersión era posible con dificultad, por el contrario era posible sin problemas en acetato de butilo.

Examen en una pintura de poliuretano de 2 componentes sobre una base disolvente:

Se empleó una pintura PUR con la siguiente composición:

Receta:

1^{er} componente

Desmophen 1300 / al 75% en xileno	32,0% en peso
Nitrocelulosa Walsroder E 510 en ESO al 20%	1,5% en peso
Acronal 4 L al 10% en acetato de etilo	0,2% en peso
Baysilone OL 17 al 10% en xileno	0,2% en peso
Acetato de etilo	10,4% en peso
Acetato de butilo	11,0% en peso
Acetato de metoxipropilo	10,8% en peso
Xileno	8,9% en peso
	75,0% en peso

2^o componente

Desmodur IL	14,2% en peso
Desmodur L 75	9,4% en peso
Xileno	1,4% en peso
	25,0% en peso

El sistema de pintura descrito se mezcla con 2% o bien 4% de micronizado (cera o bien celulosa o bien mezcla de cera/celulosa) y se aplica con una rasqueta (60 µm) sobre una superficie de vidrio. Después de un tiempo de secado de 24 horas, así como de un almacenamiento subsiguiente durante 24 horas en un recinto climatizado se pueden determinar la resistencia al rayado, así como el coeficiente de rozamiento de deslizamiento. Los valores se ilustran en la Tabla 3.

Tabla 3: Tactilidad, rozamiento de deslizamiento y resistencia al rayado de los sistemas de pintura sometidos a ensayo

Ejemplo	Aditivo	Tactilidad	Coeficiente de rozamiento de deslizamiento	Resistencia al rayado [N]
7 (Comp.)	sin cera	no natural	0,83	0,1
8 (Comp.)	2% de Ceridust 5551	muy suave/ blando	0,58	0,5
9 (Comp.)	4% de Ceridust 5551	muy suave/ blando	0,52	0,9
10 (Comp.)	2% de Ceridust 3715	suave	0,38	0,3
11 (Comp.)	4% de Ceridust 3715	suave	0,34	0,4
12 (Comp.)	2% de Ceridust 3620	suave	0,52	0,8
13 (Comp.)	4% de Ceridust 3620	suave	0,44	0,9
14 (Comp.)	2% de Ceridust 2051	suave	0,39	0,7
15 (Comp.)	4% de Ceridust 2051	suave	0,45	0,9
16 (Inv.)	2% de Arbocel UFC M8 50% + Ceridust 3620 50%	muy suave/ blando	0,56	1,0
17 (Inv.)	4% de Arbocel UFC M8 50% + Ceridust 3620 50%	muy suave/ blando	0,52	1,1
18 (Inv.)	2% de Arbocel BE600-30PU 50% + Ceridust 3620 50%	tactilidad a madera natural	0,69	1,0
19 (Inv.)	4% de Arbocel BE600-30PU 50% + Ceridust 3620 50%	tactilidad a madera natural	0,70	1,2
20 (Comp.)	2% de almidón de maíz + cera de PE 50/50, micronizados conjuntamente	suave	0,67	0,8
21 (Comp.)	4% de almidón de maíz + cera de PE 50/50, micronizados conjuntamente	suave	0,66	0,8
22 (Comp.)	2% de almidón de maíz Roquette fino	suave	0,63	0,8
23 (Comp.)	4% de almidón de maíz Roquette fino	suave	0,60	0,6
24 (Comp.)	2% de almidón de maíz Roquette normal	suave	0,73	0,7
25 (Comp.)	4% de almidón de maíz Roquette normal	suave	0,78	0,6
26 (Inv.)	2% de Arbocel UFC M8	muy suave/ blando	0,68	0,6
27 (Inv.)	4% de Arbocel UFC M8	muy suave/	0,59	0,8

		blando		
28 (Inv.)	2% de Arbocel BE600-30 PU	tactilidad a madera natural	0,75	0,8
29 (Inv.)	4% de Arbocel BE600-30 PU	tactilidad a madera natural	0,76	1,1
30 (Comp.)	2% de Arbocel BWW40	áspero	0,81	0,6
31 (Comp.)	4% de Arbocel BWW40	áspero	-	0,8

5 La resistencia al rayado de la pintura de poliuretano previamente descrita presenta con 0,1 N (Ejemplo 3) un valor muy bajo. Mediante la adición de los tipos de Arbocel, Arbocel UFC M8 y Arbocel BE 600-30 PU (Ejemplos 22 - 25) se pudo alcanzar un claro aumento de la resistencia al rayado. Especialmente, la adición de Arbocel BE 600-30 PU (Ejemplos 24 y 25) aumenta en una medida particularmente elevada la resistencia al rayado de la pintura empleada. Mediante el empleo de mezclas de cera/celulosa (Ejemplos 12 - 15) se continúa aumentando la resistencia al rayado del sistema de pintura.

10 La adición de celulosa químicamente no modificada de una longitud de fibra determinada, así como de una relación de aspecto determinada al sistema de pintura descrito tiene un efecto positivo sobre su tactilidad. Los sistemas de pintura descritos en los Ejemplos 22 y 23, que contienen ambos Arbocel UFC M8 como componente aditivo, se distinguen por una tactilidad particularmente suave atractiva. Por el contrario, mediante la adición de Arbocel BE 600-30 se consiguió un tacto leñoso y natural.

15 Si al sistema de pintura descrito se le añade una combinación a base de celulosa y cera (Ejemplos 12 - 15), entonces la tactilidad de la pintura resultante corresponde a la de la pintura con contenido en celulosa correspondiente. Además, mediante la combinación de celulosa y cera se mejora claramente la resistencia al rayado del modo precedentemente descrito, de modo que, en particular en los Ejemplos 14 y 15, se pudo realizar una tactilidad leñosa natural en combinación con una resistencia al rayado fuertemente incrementada.

20 Arbocel BWW 40 no se sometió a ensayo en combinación con cera, ya que ésta, condicionada por el tamaño de las partículas de celulosa, no podía aplicarse sin problemas. También en el caso de utilizar 4 por ciento de Arbocel BWW 40 (Ejemplo 27) no pudo medirse un valor para la resistencia al rayado, dado que la superficie de la pintura era muy heterogénea.

Mediante la adición de una cera micronizada al sistema de pintura descrito se alcanza el aumento deseado de la resistencia al rayado mediante una reducción del coeficiente de rozamiento de deslizamiento (Ejemplos 8 - 15). Esto no se desea, por ejemplo, en el caso del revestimiento de suelos.

25 La adición de celulosa químicamente no modificada al sistema de pintura descrito conduce a un aumento de la resistencia al rayado de la pintura con una reducción sólo ligera del coeficiente de rozamiento de deslizamiento (Ejemplos 26 - 29). Este efecto positivo se alcanza también en el caso de utilizar celulosa químicamente no modificada en combinación con una cera micronizada (Ejemplos 16 - 19).

Examen en una pintura de poliuretano basada en agua:

30 Se empleó una pintura de PUR con la siguiente composición:

Receta

	Bayhydrol UH 2342	89,0% en peso
	Agua desmineralizada	3,0% en peso
	Dipropilenglicoldimetiléter	3,0% en peso
35	BYK 028	0,8% en peso
	BYK 347	0,5% en peso
	Schwego Pur 6750, al 5% en agua	1,5% en peso
		100% en peso

También este sistema de pintura se mezcló con 2% o bien 4% de micronizado y se aplicó con una rasqueta (60 µm) sobre una superficie de vidrio. Después de un tiempo de secado de 24 horas y de un subsiguiente almacenamiento durante 24 horas en un recinto climatizado pudo tener lugar la determinación de la resistencia al rayado y del coeficiente de rozamiento de deslizamiento. Los valores se ilustran en la Tabla 4.

5 Tabla 4

Ejemplo	Aditivo	Tactilidad	Coeficiente de rozamiento de deslizamiento	Resistencia al rayado [N]
32 (Comp.)	sin cera	no natural	0,57	0,1
33 (Comp.)	2% de Ceridust 5551	muy suave/ blando	0,59	0,7
34 (Comp.)	4% de Ceridust 5551	muy suave/ blando	0,51	0,7
Ejemplo	Aditivo	Tactilidad	Coeficiente de rozamiento de deslizamiento	Resistencia al rayado [N]
35 (Comp.)	2% de Ceridust 3715	suave	0,52	0,5
36 (Comp.)	4% de Ceridust 3715	suave	0,46	0,6
37 (Comp.)	2% de Ceridust 3620	suave	0,51	0,5
38 (Comp.)	4% de Ceridust 3620	suave	0,46	0,5
39 (Comp.)	2% de Ceridust 2051	suave	0,47	0,6
40 (Comp.)	4% de Ceridust 2051	suave	0,43	0,7
41 (Inv.)	2% de Arbocel UFC M8 50% + Ceridust 3620 50%	muy suave/ blando	0,63	0,8
42 (Inv.)	4% de Arbocel UFC M8 50% + Ceridust 3620 50%	muy suave/ blando	0,55	0,9
43 (Inv.)	2% de Arbocel BE600-30PU 50% + Ceridust 3620 50%	tactilidad a madera natural	0,70	1,1
44 (Inv.)	4% de Arbocel BE600-30PU 50% + Ceridust 3620 50%	tactilidad a madera natural	0,69	1,2
45 (Comp.)	2% de almidón de maíz + cera de PE 50/50, micronizados conjuntamente	suave	0,54	0,4
46 (Comp.)	4% de almidón de maíz + cera de PE 50/50, micronizados conjuntamente	suave	0,48	0,5
47 (Comp.)	2% de almidón de maíz Roquette fino	suave	0,66	0,3
48 (Comp.)	4% de almidón de maíz Roquette fino	suave	0,64	0,4
49 (Comp.)	2% de almidón de maíz Roquette normal	suave	0,71	0,3

50 (Comp.)	4% de almidón de maíz Roquette normal	suave	0,70	0,4
51 (Inv.)	2% de Arbocel UFC M8	muy suave/ blando	0,59	0,6
52 (Inv.)	4% de Arbocel UFC M8	muy suave/ blando	0,59	0,9
53 (Inv.)	2% de Arbocel BE600-30 PU	tactilidad a madera natural	0,73	0,8
54 (Inv.)	4% de Arbocel BE600-30 PU	tactilidad a madera natural	0,74	1,1
55 (Comp.)	2% de Arbocel BWW40	áspero	0,76	0,6
56 (Comp.)	4% de Arbocel BWW40	áspero	-	0,8

Mediante la adición de Arbocel UFC M8 y Arbocel BE 600-30 PU (Ejemplos 47 - 50) al sistema de pintura descrito pudo alcanzarse un aumento de la resistencia al rayado. La tactilidad del sistema de pintura resultante varía en función del tamaño del micronizado de celulosa empleado. La variante Arbocel BE 600-30 PU algo más tosca indujo en este caso una tactilidad a madera natural. La combinación de Arbocel con una cera mostró los mejores resultados en relación con la resistencia al rayado. La tactilidad de las pinturas a las que se añadieron mezclas de micronizado de celulosa y cera era equiparable con aquellas que fueron modificadas solamente mediante la adición de tipos de Arbocel. Mediante la combinación de un micronizado de cera, así como de uno de celulosa se puede realizar, con el sistema de pintura descrito, una tactilidad a madera natural en unión con una resistencia al rayado elevada.

Arbocel BWW 40 tampoco se sometió a ensayo en este sistema en combinación con cera, ya que, condicionado por el tamaño de las partículas de celulosa, provocó asimismo problemas durante la aplicación. Análogamente al sistema basado en disolvente, en el caso de una concentración de 4 por ciento de Arbocel BWW 40 (Ejemplo 52) no pudo medirse valor alguno para la resistencia al rayado, dado que la superficie de la pintura era muy heterogénea.

La adición de celulosa químicamente no modificada al sistema de pintura descrito conduce a un aumento de la resistencia al rayado de la pintura con una disminución sólo ligera del coeficiente de rozamiento de deslizamiento (Ejemplos 51 - 54). Este efecto positivo se alcanza también con el uso de celulosa químicamente no modificada en combinación con una cera micronizada (Ejemplos 41 - 44).

Examen en una pintura acrílica basada en agua:

Se empleó una pintura acrílica con la siguiente composición:

Receta

Parte 1:

i)	Viacryl VSC 6295w/45WA	88,5% en peso
ii)	Butilglicol	3,8% en peso
iii)	Etildiglicol	2,0% en peso
iv)	Agua desmineralizada	4,0% en peso

Parte 2:

i)	Coatex BR 100 (espesante)	0,4% en peso
ii)	Surfynol DF 110	0,5% en peso
iii)	BYK 348	0,2% en peso

Parte 3:

- | | | |
|-----|-----------|----------------|
| i) | BYK 347 | 0,2% en peso |
| ii) | BYK 380 N | 0,4% en peso |
| | | 100,0% en peso |

5

Preparación:

La Parte 1 se agitó durante aprox. 10 minutos en el disolvedor a aprox. 1500 rpm. A continuación, se añadieron sucesivamente de manera individual los componentes de la Parte 2 y se dispersaron a aprox. 2000 rpm durante 10 minutos. La 3ª Parte se añadió a 1000 rpm en el disolvedor. Finalmente, se incorporaron las ceras, celulosas o almidones (2% y 4%) con 1500 rpm con un tiempo de agitación de 20 minutos.

10

Después de la preparación, esta pintura se aplicó asimismo con una rasqueta (60 µm) sobre una superficie de vidrio. Después de un tiempo de secado de 24 horas y de un almacenamiento posterior durante 24 horas en un recinto climatizado pudo tener lugar la determinación de la resistencia al rayado y del coeficiente de rozamiento de deslizamiento.

15

REIVINDICACIONES

1. Sistema de pintura, que contiene
 - a) celulosa químicamente no modificada, y
 - b) opcionalmente ceras de poliolefina y/o ceras de Fischer-Tropsch y/o ceras de amida y/o ceras de base biológica, y
 - c) formadores de película y
 - d) opcionalmente disolventes o agua, y
 - e) opcionalmente pigmentos, así como
 - f) opcionalmente aditivos volátiles y/o no volátiles,
- en donde la celulosa químicamente no modificada presenta una longitud de fibra media entre 7 μm y 100 μm , así como una relación de aspecto media menor que 5.
2. Sistema de pintura según la reivindicación 1, en donde la celulosa químicamente no modificada se emplea en una cantidad, referida al sistema de pintura, de 0,1 a 12,0% en peso.
3. Sistema de pintura según las reivindicaciones 1 - 2, en donde las ceras se emplean en una cantidad, referida al sistema de pintura, de 0,1 a 12,0% en peso.
4. Sistema de pintura según la reivindicación 1, en donde las ceras de poliolefina o ceras de Fischer-Tropsch o ceras de amida o ceras de base biológica se emplean en forma micronizada con un valor D99 de como máximo 100 μm .
5. Sistema de pintura según las reivindicaciones 1 - 3, en donde se usa un formador de película de uno de los grupos de resinas epoxídicas (de 1 o 2 componentes), poliuretanos (de 1 o 2 componentes), resinas de acrilato, derivados de celulosa, en particular, nitrato de celulosa y éster de celulosa, o del grupo de las resinas alquídicas.
6. Procedimiento para mejorar la tactilidad y la resistencia al rayado de sistemas de pinturas, en donde a éstos se les añaden celulosa químicamente no modificada que posee una longitud media de las fibras entre 7 μm y 100 μm , así como una relación de aspecto media de ≤ 5 .
7. Procedimiento según la reivindicación 6, para mejorar la tactilidad y la resistencia al rayado, así como el comportamiento de sedimentación y redispersión de sistemas de pinturas, en donde a éstos se añaden ceras de poliolefina y/o de Fischer-Tropsch y/o ceras de amida y/o ceras de base biológica.
8. Procedimiento según las reivindicaciones 6 y 7, en donde la celulosa químicamente no modificada se emplea en una cantidad, referida al sistema de pintura, de 0,1 a 12,0% en peso.
9. Procedimiento según las reivindicaciones 7 y 8, en donde las ceras se emplean en una cantidad, referida al sistema de pintura, de 0,1 a 12,0% en peso.
10. Uso según las reivindicaciones 1 - 9, en donde el sistema de pintura de acuerdo con la invención se emplea con aditivos habituales tales como agentes reticulantes, aceleradores de la reticulación, coadyuvantes de la igualación, coadyuvantes de la humectación, antiespumantes, plastificantes, pigmentos, estabilizadores UV, antioxidantes y otros coadyuvantes.