

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 065**

51 Int. Cl.:

C09D 133/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2013 PCT/EP2013/073145**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2014 WO14075969**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2013 E 13789259 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 2920262**

54 Título: **Uso de una dispersión acuosa de polímero en agentes de revestimiento para la mejora de la estabilidad del tono de color (retención de color)**

30 Prioridad:

15.11.2012 US 201261726597 P
15.11.2012 EP 12192770

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.11.2018

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

JAHNS, EKKEHARD;
ROLLER, SEBASTIAN;
KUREK, ALEXANDER;
CABRERA, IVAN;
MOLLAT DU JOURDIN, XAVIER y
TISSIER, NICOLAS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 690 065 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de una dispersión acuosa de polímero en agentes de revestimiento para la mejora de la estabilidad del tono de color (retención de color)

5 El objeto de la presente invención es el uso de dispersiones acuosas de polímero que contienen (a) al menos dos monómeros M1 con una temperatura de transición vítrea ≥ 25 °C, (b) al menos dos monómeros M2 con una temperatura de transición vítrea < 25 °C así como otros monómeros M3, como aglutinante en agentes de revestimiento para la mejora de la estabilidad del tono de color (retención de color).

10 Las dispersiones acuosas de polímero se conocen generalmente. A este respecto se trata de sistemas fluidos que contienen como fase dispersa en medio de dispersión acuoso marañas de polímero que están constituidas por varias cadenas de polímero intrincadas una en otra, la denominada matriz polimérica o partículas de polímero, que se encuentran en distribución dispersa. El diámetro promedio de las partículas de polímero se encuentra con frecuencia en el intervalo de 10 a 1000 nm, en particular en el intervalo de 50 a 500 nm. Las dispersiones acuosas de polímero se usan en una multiplicidad de aplicaciones técnicas como aglutinante.

15 Las dispersiones acuosas de polímero han llegado a ser aglutinantes convencionales para pinturas de fachadas. Éstas proporcionan pinturas decorativas estables, duraderas, resistentes al agua y al tiempo, en la mayoría de los casos sobre materiales de construcción inorgánicos, sin embargo también sobre madera o superficies metálicas. Durante mucho tiempo eran las pinturas de fachada blancas las más extendidas y han protegido las superficies de edificios. En los últimos años se han usado, sin embargo, de manera creciente pinturas de fachadas de color. A este respecto han aparecido nuevos problemas, entre otros el denominado "*color fading*, debilitamiento del color" de estas pinturas de fachadas. Con ello se quiere decir un aclaramiento indeseado de estas pinturas tras algún tiempo en la fachada de casas. Este fenómeno puede volverse visible ya tras uno o 2 años en determinados tonos de color, por ejemplo en rojo o azul.

25 Especialmente intenso es el debilitamiento del color en el caso del uso de pigmentos orgánicos, que se usan bien debido a su impresión de color intensa. Se observa el debilitamiento del color intenso también en caso del uso mixto de pigmentos de color orgánicos junto con dióxido de pigmento de titanio blanco. Los especialistas atribuyen la tendencia al debilitamiento del color predominantemente a la inestabilidad de los propios pigmentos de color orgánicos. Estos pigmentos de color tienen incluso una estabilidad frente a UV más baja en la luz solar que por ejemplo los pigmentos de color inorgánicos. La calidad de los propios aglutinantes orgánicos no se discute por los especialistas como fuertes parámetros de influencia.

30 Las dispersiones de polímero a base de agua como aglutinante para pinturas de fachadas y enfoscados de fachadas se preparan habitualmente a partir de en cada caso un monómero principal con alta temperatura de transición vítrea (monómero duro) y un monómero principal con baja temperatura de transición vítrea (monómero blando). Como monómeros duros se seleccionan en la mayoría de los casos estireno o metacrilato de metilo, como monómero blando se selecciona en la mayoría de los casos acrilato de n-butilo o también acrilato de 2-etilhexilo. Los aglutinantes de pintura de fachadas se designan por tanto como acrilatos de estireno o, en caso del uso de metacrilato de metilo como monómero duro, como acrilatos puros. La mayoría de los aglutinantes están constituidos, por motivos de la buena estabilidad a la intemperie en caso de exposición a la intemperie natural, por estireno/acrilato de n-butilo o por metacrilato de metilo/acrilato de n-butilo. Las cantidades respectivas de monómero duro y blando se seleccionan dependiendo del caso de aplicación en la temperatura de transición vítrea que es necesaria para el respectivo uso. Los aglutinantes para pinturas de fachadas libres de disolventes tienen en la mayoría de los casos una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 0 – 5 °C, las pinturas de fachadas con bajo contenido en disolvente en el intervalo de 5 – 20 °C y las pinturas de fachadas que contienen disolvente en el intervalo de 20 a 40 °C.

45 En el documento EP771328 se han descrito por ejemplo aglutinantes de este tipo del estado de la técnica, así en los ejemplos A, J y K.

Mediante variación dirigida del tipo y cantidad de los monómeros es posible de acuerdo con la invención para el experto preparar composiciones acuosas de polímero, cuyos polímeros presentan una temperatura de transición vítrea en el intervalo deseado. Una orientación es posible por medio de la ecuación de Fox. Según Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y de acuerdo con Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, volumen 19, página 18, 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) se aplica para un cálculo de la temperatura de transición vítrea de polímeros mixtos en buena aproximación:

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

55 en la que $x^1, x^2, \dots x^n$ significan las fracciones de masa de los monómeros 1, 2, ..., n y $T_g^1, T_g^2, \dots T_g^n$ significan las temperaturas de transición vítrea de los polímeros constituidos en cada caso sólo por uno de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Se conocen los valores T_g para los homopolímeros de la mayoría de los monómeros y están expuestos por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, tomo 5, volumen A21, página 169, VCH Weinheim, 1992; otras fuentes para temperaturas de transición vítrea de homopolímeros las forman por ejemplo J.

Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1ª edición, J. Wiley, New York 1966, 2ª edición J. Wiley, New York 1975, y 3ª edición J. Wiley, New York 1989). Para acrilato de etilo se usa un valor de -13 °C.

La temperatura de transición vítrea real puede determinarse mediante calorimetría de barrido diferencial (ASTM D 3418-08, la denominada "midpoint temperature").

- 5 El objetivo de la presente invención era facilitar dispersiones de polímero que mostraran una retención de color claramente mejor en pinturas de fachadas y enfoscados con aglutinantes orgánicos que los aglutinantes comparables del estado de la técnica.

El objetivo se solucionó mediante el uso de una dispersión acuosa de polímero que contiene

- 10 (a) al menos dos monómeros M1 con una temperatura de transición vítrea ≥ 25 °C,
 (b) al menos dos monómeros M2 con una temperatura de transición vítrea < 25 °C

así como eventualmente otros monómeros M3, como aglutinante en agentes de revestimiento para la mejora de la retención de color.

- 15 El debilitamiento del color se relaciona algunas veces con la estabilidad frente a UV del aglutinante. Sorprendentemente, el uso del aglutinante de acuerdo con la invención provoca, sin embargo, incluso en pinturas con mucha carga, con bajo contenido en aglutinante también aún un debilitamiento del color claramente más bajo. Esto no se había previsto por el experto, ya que con la proporción de aglutinante baja en pinturas altamente cargadas puede atribuirse una influencia del tiempo, tal como la retención de color o la estabilidad frente a UV en pinturas de fachadas tan sólo en escala muy subordinada a la calidad del aglutinante.

- 20 La mejora de la retención de color se encontró para distintos tipos de pigmentos orgánicos y concentraciones (señal rojo, azul, amarillo, verde, etc.).

- 25 Esto no se ha esperado por el experto, dado que en caso de pinturas de fachadas y enfoscados una proporción grande de pigmentos y cargas en las pinturas debían proteger de manera suficiente las proporciones bajas de aglutinante mediante dispersión de luz y por tanto la calidad del aglutinante según el estado de la técnica es de importancia subordinada. Así se usan por ejemplo en Europa proporciones demasiado grandes de acrilatos de estireno como aglutinante para pinturas de fachadas y enfoscado, que presentan tal como se conoce una estabilidad frente a UV peor que por ejemplo acrilatos puros. En el caso de pinturas de fachadas y enfoscados claros o blancos no existe sin embargo déficits significativos de acrilatos de estireno en comparación con acrilatos puros en pruebas de exposición a la intemperie.

- 30 El uso de los al menos cuatro monómeros principales M1 y M2 en un aglutinante mejora sorprendentemente la durabilidad de una pintura de fachadas claramente de modo que se mejora claramente la retención de color y puede prepararse una pintura que puede durar aproximadamente varios años.

En la polimerización pueden usarse de acuerdo con la invención los siguientes monómeros:

- 35 Ejemplos de los monómeros M1 con una temperatura de transición vítrea ≥ 25 °C son compuestos aromáticos de vinilo, tal como viniltolueno, alfa- y para-metil-estireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno y preferentemente estireno, metacrilatos de alquilo C1 a C4, concretamente MMA, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de i-propilo, metacrilato de n-butilo, acrilato t-butilo, metacrilato de i-butilo, metacrilato de t-butilo, acrilato t-butilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de estearilo, acetato de vinilo y/o nitrilos etilénicamente insaturados. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

- 40 Como monómeros M2 con una temperatura de transición vítrea < 25 °C son adecuados por ejemplo acrilatos de alquilo C1 a C20, tal como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n- y i-propilo, acrilato de n-, i- y sec-butilo, acrilato de n- y i-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de heptilo, acrilato de octilo, acrilato de guerbet de isoamilo C10, acrilato de 2-propilpentilo, acrilato de 1-propilheptilo, acrilato de laurilo, metacrilatos de alquilo C5 a C20 tal como metacrilato de n- e iso-pentilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de heptilo, metacrilato de octilo, metacrilato de guebert de isoamilo C10, metacrilato de 2-propilpentilo, metacrilato de 2-propilheptilo, metacrilato de laurilo, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos no ramificados o ramificados con 2 a 11 átomos de C, tal como propionato de vinilo, butirato de vinilo, acetato de 1-metilvinilo, pivalato de vinilo y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos α -ramificados con 9 átomos de C (Veova9^R, nombre comercial de la empresa Shell), tal como 2-etilhexanoato de vinilo, laurato de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos α -ramificados con 10 u
- 45 11 átomos de C (Veova10^R, Veova11^R, nombre comercial de la empresa Shell) y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos α -ramificados con 10 a 13 átomos de C (Exxar Neo12), viniléteres C1-C20, tal como metilviniléter, etilviniléter, propilviniléter, butilviniléter, pentilviniléter, hexilviniléter, heptilviniléter, octilviniléter, nonilviniléter, decilviniléter, etc., butadieno, cloruro de vinilideno, monoacrilato de butanodiol.

- 50 Preferentemente se usan en el caso de los monómeros M1 en cada caso un monómero más hidrófilo y un monómero más hidrófobo, de manera especialmente preferente las parejas estireno/metacrilato de metilo o metacrilato de ciclohexilo/metacrilato de metilo.

Preferentemente se usan en el caso de los monómeros M2 en cada caso un monómero más hidrófilo y un monómero más hidrófobo, de manera especialmente preferente la pareja acrilato de n-butilo/acrilato de etilhexilo.

Pueden usarse eventualmente además en cantidades subordinadas, por ejemplo en menos del 10 % en peso, preferentemente menos del 8 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 6 % en peso, monómeros M3.

Ejemplos de estos otros monómeros M3 son ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados, tal como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido fumárico y ácido maleico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido crotónico, ácido citracónico, ácido acriloxipropiónico, ácido metacriloxipropiónico, ácido vinilacético, itaconato de monometilo, fumarato de mono-metilo, fumarato de monobutilo, anhídrido de ácido acrílico, anhídrido de ácido metacrílico, anhídrido de ácido maleico o anhídrido de ácido itacónico, ácido acrilamidoglicólico y ácido metacrilamidoglicólico, acrilamida, metacrilamida e isopropilacrilamida, (met)acrilamidas sustituidas, tal como por ejemplo N,N-dimetilamino(met)acrilato; 3-dimetilamino-2,2-dimetilpropil-1-(met)-acrilato, N-dimetilaminometil(met)acrilamida, N-(4-morfolinometil)(met)acrilamidas, diacetonaacrilamida; metacrilato de acetoacetoxietilo; N-metilol(met)acrilamida, (met)acrilato de poli(óxido de etileno), (met)acrilato de metoxipoli(óxido de etileno), acroleína, metacroleína; N-(2-metacriloxietil)etilenurea, 1-(2-(3-aliloxi-2-hidroxi-propilamino)etil)-imidazolidin-2-ona, (met)acrilato de ureido, metacrilato de 2-etilenureidoetilo.

Además son adecuados: comonómeros etilénicamente insaturados con funcionalidad hidroxialquilo, tal como ésteres hidroxialquílicos de ácido metacrílico y ácido acrílico con resto alquilo C₁ a C₅ tal como acrilato o metacrilato de hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo; (met)acrilato de hidroxietilo y (met)acrilatos de hidroxipropilo; acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de glicidilo así como N-vinilpirrolidona, vinilimidazol.

Se prefieren especialmente ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, (met)acrilato de hidroxietilo y (met)acrilato de hidroxipropilo.

Otros ejemplos de los monómeros M3 son monómeros que contienen fósforo, por ejemplo ácido vinilfosfónico y ácido alilfosfónico. Son adecuados además los mono- y diésteres del ácido fosfónico y ácido fosfórico con (met)acrilatos de hidroxialquilo, especialmente los monoésteres. Son adecuados además diésteres del ácido fosfónico y ácido fosfórico, que están monoesterificados con un (met)acrilato de hidroxialquilo y adicionalmente monoesterificados con un alcohol distinto de esto, por ejemplo un alcohol. Los (met)acrilatos de hidroxialquilo adecuados para estos ésteres son los mencionados a continuación como monómeros separados, en particular 2-(met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-propilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, etc. Los correspondientes monómeros de éster de dihidrogenofosfato comprenden (met)acrilatos de fosfoalquilo, tal como (met)acrilato de 2-fosfoetilo, (met)acrilato de 2-fosfopropilo, (met)acrilato de 3-fosfopropilo, (met)acrilato de fosfobutilo y (met)acrilato de 3-fosfo-2-hidroxi-propilo. Son adecuados también los ésteres del ácido fosfónico y ácido fosfórico con (met)acrilatos de hidroxialquilo alcoxilados, por ejemplo los condensados de óxido de etileno de (met)acrilatos, tal como $H_2C=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_nP(OH)_2$ y $H_2C=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_nP(=O)(OH)_2$, en los que n representa 1 a 50. Además son adecuados crotonatos de fosfoalquilo, maleatos de fosfoalquilo, fumaratos de fosfoalquilo, (met)acrilatos de fosfodialquilo, crotonatos de fosfodialquilo y fosfatos de alilo. Otros monómeros que contienen grupos fosfóricos adecuados se han descrito en los documentos WO 99/25780 y US 4.733.005, a los que se hace referencia en el presente documento.

Además son adecuados ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, acrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido 2-hidroxi-3-acriloxipropilsulfónico, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilsulfónico, ácidos estirenosulfónicos y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Los ácidos estirenosulfónicos adecuados y derivados de los mismos son ácido estireno-4-sulfónico y ácido estireno-3-sulfónico y las sales de metal alcalinotérreo o alcalino de los mismos, por ejemplo estireno-3-sulfonato de sodio y estireno-4-sulfonato de sodio, poli(alilglicidiléteres) y mezclas de los mismos, en forma de distintos productos de la denominación Bisomer® de Laporte Performance Chemicals, UK. A esto pertenece por ejemplo Bisomer® MPEG 350 MA, un monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol). Los grupos funcionales de los monómeros contribuyen a la mediación de la estabilización coloidal de la composición, en particular también cuando toda la formulación contiene también cargas, tal como por ejemplo carbonato de calcio u otras. A este respecto tiene lugar la reticulación o bien mediante reacción entre sí o mediante adición de otro agente de reticulación. Preferentemente no tiene lugar la reticulación hasta la propia formación de película.

Los monómeros que elevan habitualmente la resistencia interna de formaciones de película de dispersiones acuosas de polímero, presentan normalmente al menos un grupo epoxi, hidroxilo, N-metilol, carbonilo o al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados no conjugados. Ejemplos de esto son N-alquilolamidas de ácidos carboxílicos α,β -mono-etilénicamente insaturados que presentan de 3 a 10 átomos de C así como sus ésteres con alcoholes que presentan de 1 a 4 átomos de C, entre los que se prefieren muy especialmente la N-metilolacrilamida y la N-metilolmetacrilamida, monómeros que presentan dos restos vinilo, monómeros que presentan dos restos vinilideno así como monómeros que presentan dos restos alqueno. Son especialmente ventajosos a este respecto los diésteres de alcoholes divalentes con ácidos monocarboxílicos α,β -mono-etilénicamente insaturados, entre los que se prefieren ácido acrílico y ácido metacrílico. Ejemplos de monómeros que presentan dos enlaces dobles etilénicamente insaturados no conjugados de este tipo son diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol tal como

diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol así como diacrilato de propilenglicol, divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, metilénbisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo o cianurato de trialilo.

5 Los grupos reticuladores funcionales son por ejemplo grupos ceto, aldehído y/o acetoacetoxi carbonilo y los agentes de reticulación formulados añadidos a continuación pueden comprender una poliamina o polihidrazida tal como dihidrazida de ácido adípico (ADDH), dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido ftálico, dihidrazida de ácido tereftálico, isofofondiamina y 4,7-dioxadecan-1,1-O-diamina o un agente de reticulación que lleva semi-carbazida o grupos con funcionalidad hidrazina. Como alternativa podría llevar el polímero grupos con funcionalidad hidrazida y el agente de reticulación formulado a continuación podría contener grupos con funcionalidad ceto.

10 Los grupos funcionales pueden ser también funciones carboxilo y el agente de reticulación formulado a continuación podría contener grupos con funcionalidad aziridina, epóxido o carbodiimida, o los grupos funcionales pueden ser grupos con funcionalidad silano y el agente de reticulación formulado a continuación puede contener igualmente grupos con funcionalidad silano. Los grupos funcionales pueden ser también grupos ureido y el agente de reticulación añadido a continuación un polialdehído, por ejemplo un α,ω -dialdehído que presenta de uno a diez átomos de C, tal como glioxal, glutardialdehído o malondialdehído o bien sus acetales y semiacetales. Véase el documento EP 0789724.

A este respecto tiene lugar la reticulación o bien mediante reacción entre sí o mediante adición de otro agente de reticulación. Preferentemente no tiene lugar la reticulación hasta la propia formación de película.

20 A este respecto es importante no usar demasiado agente de reticulación adicional, dado que esto puede conducir a residuos de agente de reticulación residual. Por otro lado, muy poco agente de reticulación puede conducir a un revestimiento soluble. A este respecto es importante no usar demasiado agente de reticulación adicional, dado que esto puede conducir a residuos de agente de reticulación residual. Por otro lado, muy poco agente de reticulación puede conducir a un revestimiento soluble.

Lógicamente son posibles también combinaciones de los distintos grupos funcionales y mecanismos de reticulación.

25 Los grupos reticuladores que contienen monómeros de vinilo son por ejemplo ésteres alílicos, glicídlicos o de acetoacetoxi, acetoacetoxiamidas, monómeros de vinilo con funcionalidad ceto y aldehído, amidas que contienen ceto tal como diacetonaacrilamida o monómeros de silan(met)acrilato.

Los monómeros de vinilo que llevan grupos reticuladores preferentes son metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM), diacetonaacrilamida (DAAM) y monómeros de silan(met)acrilato; lo más preferentemente DAAM.

30 Los mecanismos de reticulación preferentes comprenden reticulación de grupos con funcionalidad silano y reticulación de grupos con funcionalidad ceto con grupos con funcionalidad hidrazida.

Lo más preferente es la combinación de reticulación de DAAM y ADDH.

35 La relación en peso de los monómeros M1 con respecto a M2 con respecto a M3 depende de las aplicaciones preferentes del aglutinante y se determina con ello esencialmente por medio de la temperatura de transición vítrea de los polímeros preparados a partir de la mezcla de todos los monómeros.

Como ejemplos de mezclas preferentes se mencionan:

40 a) aglutinantes elásticos, muy blandos (Tg aprox. -24 °C): del 17 % al 27 % de monómeros M1 (calculados basándose en metacrilato de metilo/estireno), del 68 - 77 % de monómeros M2 y del 0,1 % al 10 % de monómeros M3 (calculados con respecto a acrilato de n-butilo/acrilato de 2-etilhexilo), en los que la cantidad de estireno en los monómeros M1 se encuentra en el intervalo del 5-15 %.

b) aglutinante autoformadores de película, blandos (Tg aprox. 0 °C): del 34 % al 44 % de monómeros M1 (calculados basándose en metacrilato de metilo/estireno), del 49 - 59 % de monómeros M2 y del 0,1 % al 10 % de monómeros M3 (calculados con respecto a acrilato de n-butilo/acrilato de 2-etilhexilo), en los que la cantidad de estireno en los monómeros M1 se encuentra en el intervalo del 10-20 %.

45 c) aglutinantes para pinturas de fachadas y enfoscado que requieren pequeñas proporciones de coadyuvantes de formación de película (Tg aprox. 15 - 20 °C): del 37 % al 47 % de monómeros M1 (calculados basándose en metacrilato de metilo/estireno), del 48 - 58 % de monómeros M2 y del 0,1 % al 10 % de monómeros M3 (calculados con respecto a acrilato de n-butilo/acrilato de 2-etilhexilo), en los que la cantidad de estireno en los monómeros M1 se encuentra en el intervalo del 10-25 %.

50 d) aglutinantes para pinturas de fachadas y enfoscado que requieren mayores proporciones de coadyuvantes de formación de película (Tg aprox. 30 - 40 °C): del 60 % al 70 % de monómeros M1 (calculados basándose en metacrilato de metilo/estireno), del 24 - 34 % de monómeros M2 y del 0,1 % al 10 % de monómeros M3 (calculados con respecto a acrilato de n-butilo/acrilato de 2-etilhexilo), en los que la cantidad de estireno en los monómeros M1 se encuentra en el intervalo del 10-25 %.

55 Otras combinaciones preferentes pueden determinarse fácilmente por medio del listado anterior, para temperaturas de transición vítrea que no se han mencionado.

Las combinaciones de monómeros M1 preferentes son las parejas estireno/metacrilato de metilo o metacrilato de ciclohexilo/metacrilato de metilo y para las combinaciones de monómeros M2 la pareja acrilato de n-butilo/acrilato de etilhexilo.

5 Por motivos ecológicos se pretende una formación de película del aglutinante en el intervalo de < 0 a 40 °C, de modo que no se requiera ninguna cantidad o sólo bajas cantidades de un coadyuvante de formación de película.

10 La preparación de la dispersión de polímero de acuerdo con la invención se realiza mediante polimerización en emulsión. En el caso de la polimerización en emulsión se polimerizan compuestos etilénicamente insaturados (monómeros) en agua, usándose habitualmente emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides protectores o bien estabilizadores como compuestos de superficie límite activa para la estabilización de las gotas de monómero y de las partículas de polímero formadas posteriormente a partir de los monómeros. Si embargo, de acuerdo con la invención se realiza la polimerización con bajo contenido en emulsionante. Preferentemente se usa en total menos del 2,5 % o menos del 2,0 % en peso de emulsionante, en particular menos del 1,5 % en peso, con respecto al contenido en sólidos de la dispersión de polímero.

15 La preparación de la dispersión de polímero, se realiza habitualmente en presencia al menos de un compuesto de superficie límite activa. Una descripción detallada de coloides protectores adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, pág. 411 a 420. Los emulsionantes adecuados se encuentran también en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

20 Como emulsionantes son adecuados emulsionantes tanto aniónicos, catiónicos como también no iónicos. Preferentemente se usan como sustancias de superficie límite activa emulsionantes cuyos pesos moleculares relativos se encuentran habitualmente por debajo de aquéllos de coloides protectores. En particular ha dado buen resultado usar exclusivamente emulsionantes aniónicos o una combinación de al menos un emulsionante aniónico y al menos un emulsionante no iónico.

25 Los emulsionantes no iónicos que pueden usarse son emulsionantes no iónicos aralifáticos o alifáticos, por ejemplo mono-, di- y trialquilfenoles etoxilados (grado de OE: de 3 a 50, resto alquilo: C_4 - C_{10}), etoxilatos de alcoholes de cadena larga (grado de OE: 3 a 100, resto alquilo: C_8 - C_{36}) así como homopolímeros y copolímeros de poli(óxido de etileno)/poli(óxido de propileno). Éstos pueden distribuir estadísticamente las unidades de óxido de alquileo o pueden contenerlas en forma de bloques de manera polimerizada. Son muy adecuados por ejemplo los copolímeros de bloque de OE/OP. Preferentemente se usan etoxilatos de alcanoles de cadena larga (resto alquilo C_1 - C_{30} , grado de etoxilación promedio de 5 a 100) y entre éstos de manera especialmente preferente aquéllos con un resto alquilo C_{12} - C_{20} lineal y un grado de etoxilación promedio de 10 a 50 así como monoalquilfenoles etoxilados.

30 Los emulsionantes aniónicos adecuados son por ejemplo sales alcalinas y de amonio de sulfatos de alquilo (resto alquilo: C_8 - C_{22}), de semiésteres de ácido sulfúrico de alcanoles etoxilados (grado de OE: 2 a 50, resto alquilo: C_{12} - C_{18}) y alquilfenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: C_4 - C_9), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: C_{12} - C_{18}) y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: C_9 - C_{18}). Otros emulsionantes adecuados se encuentran en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, pág. 192-208. Como emulsionantes aniónicos son adecuados igualmente bis(ácido fenilsulfónico)éter o sus sales alcalinas o de amonio, que llevan en uno o los dos anillos aromáticos un grupo alquilo C_4 - C_{24} . Estos compuestos se conocen en general, por ejemplo por el documento US 4.269.749, y pueden obtenerse en el comercio, por ejemplo como Dowfax® 2A1 (Dow Chemical Company).

35 Los emulsionantes catiónicos adecuados son preferentemente haluros de amonio cuaternarios, por ejemplo cloruro de trimetilcetilamonio, cloruro de metiltrioctilamonio, cloruro de benciltrietilamonio o compuestos cuaternarios de N-alquil(C_6 - C_{20})piridinas, -morfolinas o -imidazoles, por ejemplo cloruro de N-laurilpiridinio.

40 A las dispersiones de polímero pueden añadirse adicionalmente coadyuvantes y aditivos habituales. A esto pertenecen por ejemplo sustancias que ajustan el valor de pH, agentes de reducción y agentes blanqueadores, tales como por ejemplo las sales de metal alcalino del ácido hidroximetanosulfínico (por ejemplo Rongalit® C de BASF Aktiengesellschaft), agentes formadores de complejo, desodorantes, sustancias de olor y modificadores de la viscosidad, tales como alcoholes, por ejemplo glicerol, metanol, etanol, terc-butanol, glicol etc. Estos coadyuvantes y aditivos pueden añadirse a las dispersiones de polímero en el recipiente, a una de las alimentaciones o tras finalizar la polimerización.

45 Preferentemente se realiza la neutralización de grupos ácido del primer polímero mediante alimentación al menos parcial de un agente de neutralización antes de y/o durante la polimerización de la segunda etapa. El agente de neutralización puede añadirse a este respecto en una alimentación conjunta con los monómeros que van a polimerizarse o en una alimentación separada. Tras la alimentación de todos los monómeros está contenida en el recipiente de polimerización preferentemente la cantidad de agente de neutralización necesaria para la neutralización de al menos el 10 %, preferentemente del 25 % al 100 % o del 50 % al 95 % de equivalentes de ácido.

La polimerización en emulsión puede iniciarse con iniciadores solubles en agua. Los iniciadores solubles en agua son por ejemplo sales de amonio y de metal alcalino del ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo. Como iniciador son adecuados también los denominados sistemas de iniciador de reducción-oxidación (Red-Ox). Los sistemas de iniciador Red-Ox están constituidos por al menos un agente de reducción en la mayoría de los casos inorgánicos y un agente oxidación inorgánico u orgánico. En el caso del componente de oxidación se trata por ejemplo de los iniciadores mencionados ya anteriormente para la polimerización en emulsión. En el caso del componente de reducción se trata por ejemplo de sales de metal alcalino del ácido sulfuroso, tales como por ejemplo sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, sales alcalinas del ácido disulfuroso tal como disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticos, tales como bisulfito de acetona o agentes de reducción tales como ácido hidroximetanosulfínico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas de iniciador Red-Ox pueden usarse con uso conjunto de compuestos metálicos solubles, cuyo componente metálico puede aparecer en varios estados de valencia. Los sistemas de iniciador Red-Ox habituales son por ejemplo ácido ascórbico/sulfato de hierro(II)/peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/sal de Na de ácido hidroximetanosulfínico. Los componentes individuales, por ejemplo el componente de reducción, pueden ser también mezclas, por ejemplo una mezcla de la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfínico y disulfito de sodio.

Los iniciadores mencionados se usan en la mayoría de los casos en forma de soluciones acuosas, estando determinada la concentración inferior por la cantidad de agua justificable en la dispersión y la concentración superior por la solubilidad del compuesto respectivo en agua. En general, la concentración de los iniciadores asciende a del 0,1 % al 30 % en peso, preferentemente a del 0,2 % al 20 % en peso, de manera especialmente preferente a del 0,3 % al 10 % en peso, con respecto a los monómeros que van a polimerizarse. Pueden usarse también varios iniciadores distintos en la polimerización en emulsión.

La polimerización en emulsión se realiza por regla general a de 30 a 130 °C, preferentemente a de 50 a 90 °C. El medio de polimerización puede estar constituido tanto sólo por agua, como también por mezclas de agua y líquidos miscibles con ésta tal como metanol. Preferentemente se usa sólo agua. La polimerización en emulsión puede realizarse tanto como proceso discontinuo como también en forma de un procedimiento de alimentación, incluyendo modos de conducción gradual o por gradiente.

El modo en el que se añade el iniciador en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales al recipiente de polimerización lo conoce el experto medio. Éste puede disponerse tanto completamente en el recipiente de polimerización, como también puede usarse de manera continua o gradualmente conforme a su consumo en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales. En particular esto depende de la naturaleza química del sistema iniciador como también de la temperatura de la polimerización. Preferentemente se dispone una parte y se alimenta el resto conforme al consumo a la zona de polimerización. Para la separación de los monómeros residuales se añade iniciador habitualmente también tras el final de la propia polimerización en emulsión, es decir tras una conversión de los monómeros de al menos el 95 %. Los componentes individuales pueden añadirse al reactor durante el procedimiento de alimentación desde arriba, en el lado o desde abajo por la base del reactor.

En la polimerización en emulsión se obtienen dispersiones acuosas del polímero por regla general con contenidos en sólidos del 15 % al 75 % en peso, preferentemente del 40 % al 75 % en peso, de manera especialmente preferente superiores o iguales al 50 % en peso. Para un alto rendimiento de espacio/tiempo del reactor se prefieren dispersiones con un contenido en sólidos a ser posible alto. Para poder conseguir contenidos en sólidos > 60 % en peso, debía ajustarse un tamaño de partículas bi- o multimodal, dado que en caso contrario la viscosidad se vuelve demasiado alta y ya no puede manejarse la dispersión. La generación de una nueva generación de partículas puede realizarse por ejemplo mediante adición de semilla (documento EP 81083), mediante adición de cantidades de emulsionante en exceso o mediante adición de miniemulsiones. Otra ventaja que va acompañada de la baja viscosidad en caso de contenido en sólidos alto, es el comportamiento de revestimiento mejorado con contenidos en sólidos altos. La generación de una nueva generación/nuevas generaciones de partículas puede realizarse en un momento cualquiera. Éste depende de la distribución del tamaño de partícula pretendido para una baja viscosidad.

Con frecuencia es ventajoso cuando la dispersión acuosa de polímero obtenida tras finalizar las etapas de polimerización se somete a un tratamiento posterior para la reducción del contenido en monómeros residuales. A este respecto se realiza el tratamiento posterior o bien químicamente, por ejemplo completando la reacción de polimerización mediante uso de un sistema de iniciadores de radicales más eficaz (la denominada polimerización posterior) y/o físicamente, por ejemplo mediante destilación estabilizadora de la dispersión acuosa de polímero con vapor de agua o gas inerte. Los correspondientes procedimientos químicos y/o físicos son familiares para el experto [véanse por ejemplo los documentos EP-A 771 328, DE-A 196 24 299, DE-A 196 21 027, DE-A 197 41 184, DE-A 197 41 187, DE-A 198 05 122, DE-A 198 28 183, DE-A 198 39 199, DE-A 198 40 586 y 198 47 115]. A este respecto, la combinación de tratamiento posterior químico y físico ofrece la ventaja de que, además de los monómeros etilénicamente insaturados que no han reaccionado, se separan también aún otras partes constituyentes orgánicas volátiles perturbadoras (los denominados VOC [*volatile organic compounds*]) de la dispersión acuosa de polímero. Las dispersiones de acuerdo con la invención preferentemente no se tratan posteriormente de manera química.

Las dispersiones acuosas de polímeros accesibles tras el procedimiento de acuerdo con la invención presentan partículas de polímero que presentan un diámetro de partículas promediado en peso D_w en el intervalo ≥ 10 y < 500 nm, preferentemente ≥ 20 y ≤ 200 nm y en particular preferentemente de ≥ 20 nm a ≤ 100 nm. La determinación de los diámetros de partícula promediados en peso la conoce el experto y se realiza por ejemplo a través del procedimiento de la ultracentrifugación analítica. Por diámetro de partícula promediado en peso se entiende en este documento el valor D_{w50} promediado en peso determinado según el procedimiento de la ultracentrifugación analítica (véase para ello S.E. Harding *et al.*, Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 1992, capítulo 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques, W. Mächtle, páginas 147 a 175).

Las dispersiones acuosas de polímero accesibles según el procedimiento de acuerdo con la invención con diámetros de partícula promediados en peso $D_w \leq 100$ nm presentan una retención de color sorprendentemente buena y por tanto son adecuadas especialmente como aglutinante para pinturas de fachadas de color.

Además a partir de las dispersiones acuosas de polímero de acuerdo con la invención son accesibles de manera sencilla (por ejemplo liofilización o secado por pulverización) los correspondientes polvos de polímero. Estos polvos de polímero accesibles de acuerdo con la invención pueden usarse igualmente como componente en la preparación de agentes de revestimiento para sustratos orgánicos así como para la modificación de aglutinantes minerales.

La dispersión acuosa de polímero presenta habitualmente un contenido en sólidos del 20 % al 70 % en peso, preferentemente del 35 % al 60 % en peso.

La dispersión acuosa de polímero obtenida puede usarse como tal o mezclada con otros polímeros, por regla general formadores de película como composición de aglutinante en agentes de revestimiento acuosos.

Lógicamente pueden usarse las dispersiones acuosas de polímero de acuerdo con la invención accesibles según el procedimiento de acuerdo con la invención también como componente en la preparación de adhesivos, masas sellantes, enfoscados de plástico, masas para estucar papel, materiales no tejidos de fibras y agentes de revestimiento para sustratos orgánicos así como para la modificación de aglutinantes minerales.

Otro objeto de la invención es un agente de revestimiento en forma de una composición acuosa que contiene

- al menos una dispersión de polímero de acuerdo con la invención, tal como se ha definido anteriormente,
- eventualmente al menos una carga (in)orgánica y/o al menos un pigmento (in)orgánico,
- eventualmente al menos un coadyuvante habitual y
- agua.

Las composiciones de aglutinante de acuerdo con la invención se usan preferentemente en agentes de pintura acuosos, en particular en pinturas de fachadas.

Pueden usarse cargas para el aumento del poder de cubrición y/o para el ahorro de pigmentos blancos. Para el ajuste del poder de cubrición del tono de color y de la profundidad de color se usan preferentemente mezclas de pigmentos de color y cargas.

Los pigmentos adecuados son por ejemplo pigmentos blancos inorgánicos tal como dióxido de titanio, preferentemente en la forma rutilo, sulfato de bario, óxido de cinc, sulfuro de cinc, carbonato de plomo básico, trióxido de antimonio, litopón (sulfuro de cinc + sulfato de bario) o pigmentos coloreados, por ejemplo óxidos de hierro, hollín, grafito, amarillo de cinc, verde de cinc, ultramarino, negro manganeso, negro antimonio, violeta manganeso, azul de París o verde de París. Además de los pigmentos inorgánicos pueden contener las pinturas de dispersión de acuerdo con la invención también pigmentos de color orgánicos, por ejemplo sepia, gutagamba, marrón de Cassel, rojo toluidina, rojo para, amarillo arilado, índigo, colorantes azoicos, colorantes antraquinoides e indigoides así como dioxazina, pigmentos de quinacridona, ftalocianina, isoindolinona y de complejos metálicos. Son adecuados también pigmentos blancos sintéticos con inclusiones de aire para aumentar la dispersión de la luz, como las dispersiones Ropaque® y AQACell®. Además son adecuadas las marcas Luconyl® de la empresa BASF SE, tal como por ejemplo el Lyconyl®-Gelb, Lyconyl®-Braun y Lyconyl®-Rot, en particular las variantes transparentes.

Las cargas adecuadas son por ejemplo aluminosilicatos, tal como feldespatos, silicatos, como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos alcalinotérreos, como carbonato de calcio, por ejemplo en forma de calcita o creta, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos alcalinotérreos, como sulfato de calcio, dióxido de silicio etc. En agentes de pintura se prefieren cargas finamente divididas naturalmente. Las cargas pueden usarse como componentes individuales. Sin embargo, en la práctica han dado buen resultado especialmente mezclas de cargas, por ejemplo carbonato de calcio/caolín, carbonato de calcio/talco. Los agentes de pintura brillantes presentan por regla general sólo bajas cantidades de cargas muy finamente divididas o no contienen cargas.

Las cargas finamente divididas pueden usarse también para el aumento del poder de cubrición y/o para el ahorro de pigmentos blancos. Para el ajuste del poder de cubrición del tono de color y de la profundidad de color se usan preferentemente mezclas de pigmentos de color y cargas.

La proporción de los pigmentos puede describirse por la concentración en volumen de pigmentos (PVK). Los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención en tienen por ejemplo una PVK en el intervalo de 5 a 85, siendo adecuados los aglutinantes naturalmente también para aplicaciones de laca transparente, en las que no se han añadido o se han añadido sólo muy bajas proporciones de pigmentos y/o cargas.

- 5 El agente de revestimiento de acuerdo con la invención (agentes de pintura acuosos) puede contener además de la dispersión de polímero aún otros coadyuvantes.

A los coadyuvantes habituales pertenecen, además de los emulsionantes usados en la polimerización, agentes humectantes o dispersantes, como polifosfatos de sodio, de potasio o de amonio, sales de metal alcalino y de amonio de copolímeros de ácido acrílico o anhídrido maleico, polifosfonatos, como sal de sodio de ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico así como sales de ácido naftalenosulfónico, en particular sus sales de sodio.

Otros coadyuvantes adecuados son agentes de nivelación, agentes desespumantes, biocidas y espesantes. Los espesantes adecuados son por ejemplo espesantes asociativos, como espesantes de poliuretano. La cantidad del espesante asciende preferentemente a menos del 1 % en peso, de manera especialmente preferente a menos del 0,6 % en peso de espesante, con respecto al contenido en sólidos del agente de pintura.

15 Además, los coadyuvantes adecuados son coadyuvantes de formación de película o coadyuvantes de coalescencia. Preferentemente se usan por ejemplo aguarrás mineral, etilenglicol, propilenglicol, glicerol, etanol, metanol, glicoléteres miscibles con agua y sus acetatos tal como dietilenglicol, 1-metoxi-2-propanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, isooctanol, butilglicol, butildiglicol, dietilenglicol-monobutiléter, dipropilenglicolmonometil- o dipropilenglicolmonobutiléter, dipropilenglicolmetiléter, dipropilenglicol-propiléter, dipropilenglicol-n-butiléter, tripropilenglicol-n-butiléter, propilenglicolfeniléter, acetato de butilglicol, acetato de butildiglicol, monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, ésteres diisobutílicos de ácidos dicarboxílicos de cadena larga tal como Lusolvan® FBH o monoisobutirato de tripropilenglicol.

La preparación de los agentes de pintura de acuerdo con la invención se realiza de manera conocida mediante mezclado de los componentes en dispositivos de mezclado habituales para ello. Ha dado buen resultado preparar, a partir de los pigmentos, agua y eventualmente los coadyuvantes una pasta o dispersión acuosa, y a continuación mezclar sólo el aglutinante polimérico, es decir por regla general la dispersión acuosa del polímero con la pasta de pigmento o dispersión de pigmento.

Los agentes de pintura de acuerdo con la invención contienen por regla general del 30 % al 75 % en peso y preferentemente del 40 % al 65 % en peso de partes constituyentes no volátiles. Por esto ha de entenderse todas las partes constituyentes de la preparación, que no sean agua, al menos sin embargo la cantidad total de aglutinante, pigmento y coadyuvante, con respecto al contenido en sólidos del agente de pintura. En el caso de las partes constituyentes volátiles se trata predominantemente de agua.

El agente de pintura de acuerdo con la invención puede aplicarse de manera habitual sobre sustratos, por ejemplo mediante pintado, pulverización, inmersión, aplicación por rodillos, racleado, etc.

35 Se usa preferentemente como agente de pintura de construcción, es decir para el revestimiento de edificios o partes de edificios. A este respecto puede tratarse de bases minerales como enfoscado, placas de yeso o cartón yeso, mampostería o hormigón, de madera, materiales derivados de la madera, metal o papel, por ejemplo papel pintado o plástico, por ejemplo PVC.

Los agentes de pintura de acuerdo con la invención se caracterizan por manipulación sencilla, buenas propiedades de procesamiento y retención de color mejorada. Los agentes de pintura tienen bajo contenido en sustancias nocivas. Tienen buenas propiedades técnicas de aplicación, por ejemplo una buena resistencia al agua, buena adherencia en húmedo, buena resistencia al apelmazamiento, una buena capacidad de pintado y muestran durante la aplicación una buena distribución. El aparato de trabajo usado puede limpiarse fácilmente con agua.

La invención se explica en más detalle por medio de los siguientes ejemplos no limitativos.

45 Ejemplos

Ejemplo de acuerdo con la invención

En un recipiente de vidrio de 4 l con agitador de ancla, dispositivos de calentamiento y de refrigeración así como distintas alimentaciones se dispusieron a de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) y presión atmosférica (1 atm ≡ 1,013 bar absoluto)

- 423,0 g de agua desionizada y
- 14,0 g de una solución acuosa al 20 % en peso de un polietoxilato de alcohol graso (Lutensol® AT 18 de la empresa BASF SE)
- 18,7 g de una solución acuosa al 15 % en peso de la sal de sodio de un sulfato de alquilo C12
- 53,2 g de la emulsión de monómeros (véase a continuación)

- 5 y a continuación se calentaron con agitación (140 rpm) hasta una temperatura interna de 85 °C. Tras alcanzar esta temperatura se añadió un 5 % en peso de la solución de iniciador en una porción y la mezcla obtenida se agitó durante 5 minutos. A continuación de esto se dosificaron comenzando al mismo tiempo la cantidad total de la emulsión de monómeros en el intervalo de 185 minutos y la cantidad restante de la solución de iniciador en el intervalo de 195 minutos de manera continua y con flujos de cantidad constantes a través de alimentaciones espacialmente separadas.

Solución de iniciador:

7 g de peroxodisulfato de sodio
93 g de agua desionizada

Emulsión de monómeros:

- 814,0 g de agua desionizada
10,6 g de una solución acuosa al 20 % en peso de un polietoxilato de alcohol graso (Lutensol® AT 18 de la empresa BASF SE)
47,0 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
169,6 g de estireno
301,8 g de acrilato de n-butilo,
590,2 g de metacrilato de metilo,
307,4 g de acrilato de etilhexilo,
14 g de ácido acrílico y
28 g de una solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida
- 10

- 15 A continuación de esto se dejó reaccionar posteriormente la mezcla de reacción durante aún 15 minutos a la temperatura mencionada anteriormente y se enfrió entonces la mezcla hasta temperatura ambiente. Después se ajustó la dispersión acuosa de polímero obtenida con una solución acuosa al 25 % en peso de hidróxido de amonio hasta un valor de pH de 8. La dispersión de polímero obtenida tenía una proporción de sólidos del 50,5 % en peso, un diámetro de partícula promediado en número de 130 nm y una temperatura de transición vítrea de 17 °C.

- Los contenidos en sólidos se determinaron generalmente, secándose una cantidad definida de la dispersión acuosa de polímero (aprox. 0,8 g) con ayuda del dispositivo de determinación de humedad HR73 de la empresa Mettler Toledo a una temperatura de 130 °C hasta obtener un peso constante (aprox. 2 horas). Se realizaron en cada caso dos mediciones. El valor indicado en cada caso representa el valor medio de estas mediciones.

- 20 Los diámetros de partícula promediados en número de las partículas de polímero se determinaron generalmente mediante dispersión de la luz dinámica en una dispersión acuosa de polímero a del 0,005 al 0,01 por ciento en peso a 23 °C por medio de un Autosizers IIC de la empresa Malvern Instruments, England. Se indica el diámetro promedio de la evaluación acumulada (*cumulant z average*) de la función de autocorrelación medida (norma ISO 13 321).

Ejemplo de comparación

- 25 En un recipiente de vidrio de 4 l con agitador de ancla, dispositivos de calentamiento y de refrigeración así como distintas alimentaciones se dispusieron a de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) y presión atmosférica (1 atm ≡ 1,013 bar absoluto)

423,0 g de agua desionizada y
14,0 g de una solución acuosa al 20 % en peso de un polietoxilato de alcohol graso (Lutensol® AT 18 de la empresa BASF SE)
18,7 g de una solución acuosa al 15 % en peso de la sal de sodio de un sulfato de alquilo C12
53,2 g de la emulsión de monómeros (véase a continuación)

- 30 y a continuación se calentaron con agitación (140 rpm) hasta una temperatura interna de 85 °C. Tras alcanzar esta temperatura se añadió 5 % en peso de la solución de iniciador en una porción y la mezcla obtenida se agitó durante 5 minutos. A continuación de esto se dosificaron comenzando al mismo tiempo la cantidad total de la emulsión de monómeros en el intervalo de 185 minutos y la cantidad restante de la solución de iniciador en el intervalo de 195 minutos de manera continua y con flujos de cantidad constantes a través de alimentaciones espacialmente separadas.

- 35 Solución de iniciador:

7 g de peroxodisulfato de sodio
93 g de agua desionizada

Emulsión de monómeros:

821,0 g	de agua desionizada
30 g	de una solución acuosa al 20 % en peso de un polietoxilato de alcohol graso (Lutensol® AT 18 de la empresa BASF SE)
50,0 g	de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato de sodio
758,2 g	de metacrilato de metilo,
694,8 g	de acrilato de etilhexilo,
18 g	de ácido acrílico y
41,8 g	de una solución acuosa al 50 % en peso de acrilamida

- 5 A continuación de esto se dejó reaccionar posteriormente la mezcla de reacción durante aún 15 minutos a la temperatura mencionada anteriormente y se enfrió entonces la mezcla hasta temperatura ambiente. Después se ajustó la dispersión acuosa de polímero obtenida con una solución acuosa al 25 % en peso de hidróxido de amonio hasta un valor de pH de 8. La dispersión de polímero obtenida tenía una proporción de sólidos del 50,5 % en peso, un diámetro de partícula promediado en número de 130 nm y una temperatura de transición vítrea de 17 °C.

Pruebas de aplicación técnica

a) Preparación de las formulaciones de color

- 10 A partir de las partes constituyentes indicadas en la siguiente tabla 1 (cantidades en g) se prepararon, en el orden indicado de arriba abajo a temperatura ambiente con agitación con un agitador de disco con 1000 revoluciones por minuto, las formulaciones de pintura que se basan en las dispersiones acuosas de polímero a modo de ejemplo.

Tabla 1 Formulación de pintura A (pintura de fachadas ligeramente siliconada)

Formulación de color	A
agua desionizada	207,0
espesante ¹⁾	3,0
agente dispersante ²⁾	4,0
agente dispersante ³⁾	3,0
bactericida ⁴⁾	2,0
desespumante ⁵⁾	2,0
pigmento ⁶⁾	100,0
carga ⁷⁾	135,0
carga ⁸⁾	222,0
dispersión de polímero según el ejemplo	251,0
emulsión de resina de silicona ⁹⁾	30,0
coadyuvante de formación de película ¹⁰⁾	25,0
espesante ¹¹⁾	8,5

¹⁾ Bentone LT de la empresa Elementis PLC, London, GB

²⁾ distribuidor de pigmentos MD20, BASF SE, Ludwigshafen

³⁾ solución acuosa al 25 % en peso de polifosfato de sodio, BK Giulini, Ladenburg

⁴⁾ Parmetol A26, Schülke & Mayr GmbH, Norderstedt

⁵⁾ Byk® 022 de la empresa Byk Chemie GmbH

⁵⁾ propilenglicol de la empresa BASF SE

⁶⁾ dióxido de titanio Kronos® 2190 de la empresa Kronos GmbH

⁷⁾ Finntalc® M 15 (talco) de la empresa Mondo Minerals B.V.

⁸⁾ Minex 10, Unimin Speciality Minerals Inc. USA

⁹⁾ Silres 1306, Wacker Chemie AG, Burghausen

¹⁰⁾ butildiglicol de la empresa BASF SE

¹¹⁾ Collacral PU70 de la empresa BASF SE

- 15 Tras la adición del último componente se agitó posteriormente durante aún 15 minutos y se dejó en reposo a continuación la formulación obtenida durante 1 hora sin agitación.

La formulación de pintura tiene un contenido en sólidos de aprox. el 58 % y una concentración de volumen de pigmentos de 57.

- 20 En la formulación de pintura se introdujeron mediante agitación adicionalmente pastas de color para obtener un tono de color pastel, notablemente profundo. Las pinturas se colorearon preferentemente con pigmentos orgánicos, dado que estas pinturas de acuerdo con la experiencia son menos estables en los ensayos de exposición a la intemperie artificial que las pinturas con pigmentos inorgánicos. Han resultado especialmente sensibles las pinturas con "rojo señal" como pasta de matiz (orgánica), por lo tanto se usó este tono de color con frecuencia como tono de color de prueba para la prueba de estabilidad de las pinturas. Se usaron en cada caso 15 g de pasta de pigmentos "Luconyl"

de BASF SE por en cada caso 1000 g de pintura según la formulación anteriormente.

b) Preparación de los sustratos de ensayo revestidos

5 La formulación de pintura mencionada anteriormente se aplicó con un rodillo de pintura sobre placas de fibrocemento del tamaño 20 x 30 cm de manera que el peso por unidad de superficie (húmedo) ascendía en cada caso a 300 g/m². A continuación se secaron los revestimientos así obtenidos durante 7 días en el espacio climatizado con un 50 % de humedad relativa del aire y 23 °C.

c) Ensayos de exposición a la intemperie

10 Para la prueba artificial de la estabilidad frente a la exposición a la intemperie de las pinturas sobre placas de fibrocemento se realiza un ensayo de xenón según la norma DIN EN ISO 11341 (ciclo A) para agentes de pintura y se realiza el muestreo tras 500 h (o con aparato Suntest tras 150 h). En este ensayo de xenón, las placas de fibrocemento revestidas de 5 *13 cm de tamaño en cada caso de manera alterna se iluminan en seco durante 102 minutos y se iluminan durante 18 minutos, mientras que las placas pequeñas se humedecen con una niebla fina de agua. La humedad relativa del aire está ajustada en un 50 % y la temperatura de estándar negro se encuentra a 65 °C. La intensidad de radiación corresponde a 60 W de luz UV a de 300-400 nm o 0,51 W/(m²·nm) con 340 nm de longitud de onda de luz. Los revestimientos sobre placas de fibrocemento se sometieron de manera paralela a la intemperie artificial también para la exposición a la intemperie natural. A este respecto se orientaron las palcas de fibrocemento revestidas con el revestimiento hacia arriba de manera que la inclinación con respecto a la perpendicular ascendía a 60 ° (0 ° significa perpendicular, 90 ° significa horizontal con respecto a la superficie de la tierra). En total se orientaron los revestimientos hacia el suroeste. Tras el tiempo dado se midieron los revestimientos de manera análoga a la metodología como en la exposición a la intemperie artificial con un aparato de prueba de color y se evaluó la desviación de color Delta E en comparación con la pintura de referencia no expuesta a la intemperie.

25 La medición de los valores de color tras la exposición a la intemperie debe realizarse tras secado completo de la pintura. La prueba de los revestimientos se realizó mediante medición de la pintura según la norma DIN 6174: "Farbmetrische Bestimmung von Farbmaßzahlen und Farbabständen im angenähert gleichförmigen CIELAB-Farbraum" antes y tras la exposición a la intemperie (valores de color L*a*b*) y dio como resultado una desviación de color mediante almacenamiento Delta E= raíz cuadrada ((L₁-L₂)²+(a₁-a₂)²+(b₁-b₂)²).

Tabla 3

Resultados de las pruebas de exposición a la intemperie				
Puede distinguirse que en todos los procedimientos de ensayo en exposición a la intemperie rápida artificial así como en la exposición a la intemperie natural, la pintura de ensayo de acuerdo con la invención para todos los pigmentos de color orgánicos expuestos presenta un debilitamiento del color más bajo, basándose en la diferencia de color DE tal como se ha descrito anteriormente, que la pintura de comparación con un aglutinante según el estado de la técnica con sólo en cada caso un monómero principal M1 y M2.				
	Delta E			
	150 h Suntest	500 h Xenotest	6 meses exposición a la intemperie natural	12 meses exposición a la intemperie natural
pintura de acuerdo con la invención, rojo señal		2,5		3,5
pintura de comparación, rojo señal		6,7		8,2
pintura de acuerdo con la invención, azul oscuro			5,6	
pintura de comparación, azul oscuro			6,09	
pintura de acuerdo con la invención, rojo neutro			7,78	
pintura de comparación, rojo neutro			8,67	

(continuación)

Resultados de las pruebas de exposición a la intemperie				
Puede distinguirse que en todos los procedimientos de ensayo en exposición a la intemperie rápida artificial así como en la exposición a la intemperie natural, la pintura de ensayo de acuerdo con la invención para todos los pigmentos de color orgánicos expuestos presenta un debilitamiento del color más bajo, basándose en la diferencia de color DE tal como se ha descrito anteriormente, que la pintura de comparación con un aglutinante según el estado de la técnica con sólo en cada caso un monómero principal M1 y M2.				
	Delta E			
	150 h Suntest	500 h Xenotest	6 meses exposición a la intemperie natural	12 meses exposición a la intemperie natural
pintura de acuerdo con la invención, rojo señal			4,77	
pintura de comparación, rojo señal			5,51	
pintura de acuerdo con la invención, rojo señal (PVK 60 %)	11,89			
pintura de comparación, rojo señal (PVK 60 %)	13,42			
pintura de acuerdo con la invención, naranja puro			3,31	
pintura de comparación, naranja puro			4,13	
pintura de acuerdo con la invención, violeta puro			6,3	
pintura de comparación, violeta puro			7,23	
pintura de acuerdo con la invención, violeta puro (PVK 60 %)	14,47			
pintura de comparación, violeta puro (PVK 60 %)	16,04			
pintura de acuerdo con la invención, amarillo			4,97	
pintura de comparación, amarillo			6,46	
pintura de acuerdo con la invención, amarillo (PVK 60 %)	9,65			

ES 2 690 065 T3

(continuación)

Resultados de las pruebas de exposición a la intemperie				
Puede distinguirse que en todos los procedimientos de ensayo en exposición a la intemperie rápida artificial así como en la exposición a la intemperie natural, la pintura de ensayo de acuerdo con la invención para todos los pigmentos de color orgánicos expuestos presenta un debilitamiento del color más bajo, basándose en la diferencia de color DE tal como se ha descrito anteriormente, que la pintura de comparación con un aglutinante según el estado de la técnica con sólo en cada caso un monómero principal M1 y M2.				
	Delta E			
	150 h Suntest	500 h Xenotest	6 meses exposición a la intemperie natural	12 meses exposición a la intemperie natural
pintura de comparación, amarillo (PVK 60 %)	10,72			
pintura de acuerdo con la invención, amarillo verdoso			4,04	
pintura de comparación, amarillo verdoso			4,76	
	Delta E			
	150 h Suntest	500 h Xenotest	6 meses exposición a la intemperie natural	12 meses exposición a la intemperie natural
pintura de acuerdo con la invención, azul oscuro			5,6	7,7
pintura de comparación, azul oscuro			6,09	8,13
pintura de acuerdo con la invención, rojo neutro			7,78	10,09
pintura de comparación, rojo neutro			8,67	10,7
pintura de acuerdo con la invención, rojo señal		2,5	4,77	8,94
pintura de comparación, rojo señal		6,7	5,51	9,67
pintura de acuerdo con la invención, rojo señal (PVK 60 %)	11,89			
pintura de comparación, rojo señal (PVK 60 %)	13,42			
pintura de acuerdo con la invención, naranja puro			3,31	7,37
pintura de comparación, naranja puro			4,13	8,97

ES 2 690 065 T3

(continuación)

Resultados de las pruebas de exposición a la intemperie				
Puede distinguirse que en todos los procedimientos de ensayo en exposición a la intemperie rápida artificial así como en la exposición a la intemperie natural, la pintura de ensayo de acuerdo con la invención para todos los pigmentos de color orgánicos expuestos presenta un debilitamiento del color más bajo, basándose en la diferencia de color DE tal como se ha descrito anteriormente, que la pintura de comparación con un aglutinante según el estado de la técnica con sólo en cada caso un monómero principal M1 y M2.				
	Delta E			
	150 h Suntest	500 h Xenotest	6 meses exposición a la intemperie natural	12 meses exposición a la intemperie natural
pintura de acuerdo con la invención, violeta puro			6,3	11,2
pintura de comparación, violeta puro			7,23	11,36
pintura de acuerdo con la invención, violeta puro (PVK 60 %)	14,47			
pintura de comparación, violeta puro (PVK 60 %)	16,04			
pintura de acuerdo con la invención, amarillo			4,97	12,85
pintura de comparación, amarillo			6,46	13,94
pintura de acuerdo con la invención, amarillo (PVK 60 %)	9,65			
pintura de comparación, amarillo (PVK 60 %)	10,72			
pintura de acuerdo con la invención, amarillo verdoso			4,04	6,6
pintura de comparación, amarillo verdoso			4,76	6,77

REIVINDICACIONES

1. Uso de una dispersión acuosa de polímero que contiene
 - (a) al menos dos monómeros M1 con una temperatura de transición vítrea ≥ 25 °C,
 - (b) al menos dos monómeros M2 con una temperatura de transición vítrea < 25 °C
- 5 así como eventualmente otros monómeros M3, como aglutinante en agentes de revestimiento para la mejora de la retención de color.
2. Uso de la dispersión acuosa de polímero de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el caso del agente de revestimiento se trata de una pintura de fachadas.
3. Uso de la dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** se usa en los monómeros M1 y M2 en cada caso un monómero más hidrófilo y en cada caso un monómero más hidrófobo.
- 10 4. Uso de la dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** los monómeros M1 se seleccionan del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo, tales como viniltolueno, alfa- y para-metil-estireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, metacrilatos de alquilo C1 a C4 tales como MMA, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de i-propilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, metacrilato de i-butilo, metacrilato de t-butilo, acrilato de t-butilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de estearilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, viniléteres por ejemplo vinilmetiléter o vinilisobutiléter o de los hidrocarburos con 4 a 8 átomos de C y dos enlaces dobles olefínicos.
- 15 5. Uso de la dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** los monómeros M1 se seleccionan de estireno/metacrilato de metilo o metacrilato de ciclohexilo/metacrilato de metilo.
- 20 6. Uso de la dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 5, **caracterizado porque** los monómeros M2 se seleccionan del grupo de los acrilatos de alquilo C1 a C20, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n- e i-propilo, acrilato de n-, i- y sec-butilo, acrilato de n- y i-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de heptilo, acrilato de octilo, acrilato de guebert de isoamilo C10, acrilato de 2-propilpentilo, acrilato de 1-propilheptilo, acrilato de laurilo, metacrilatos de alquilo C5 a C20 tales como metacrilato de n- e iso-pentilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de heptilo, metacrilato de octilo, metacrilato de guebert de isoamilo C10, metacrilato de 2-propilpentilo, metacrilato de 2-propilheptilo, metacrilato de laurilo, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos no ramificados o ramificados con 2 a 11 átomos de C, tales como propionato de vinilo, butirato de vinilo, acetato de 1-metilvinilo, pivalato de vinilo y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos α -ramificados con 9 átomos de C (Veova9^R, nombre comercial de la empresa Shell), tales como 2-etil-hexanoato de vinilo, laurato de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos α -ramificados con 10 u 11 átomos de C (Veova10^R, Veova11^R, nombre comercial de la empresa Shell) y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados con 10 a 13 átomos de C (Exxar Neo12), viniléteres C1-C20, tales como metilviniléter, etilviniléter, propilviniléter, butilviniléter, pentilviniléter, hexilviniléter, heptilviniléter, octilviniléter, nonilviniléter, decilviniléter, butadieno, cloruro de vinilideno o monoacrilato de butanodiol.
- 25 7. Uso de la dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 6, **caracterizado porque** los monómeros M2 se seleccionan del grupo de acrilato de n-butilo/acrilato de etilhexilo.
- 30 8. Uso de la dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 7, **caracterizado porque** los monómeros M3 se seleccionan del grupo de ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, (met)acrilato de hidroxietilo o (met)acrilato de hidroxipropilo.
- 35 9. Uso de la dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 8, **caracterizado porque** el aglutinante contiene del 17 % al 27 % de monómeros M1 (calculados basándose en metacrilato de metilo/estireno), del 68 - 77 % de monómeros M2 y del 0,1 % al 10 % de monómeros M3 (calculados con respecto a acrilato de n-butilo/acrilato de 2-etilhexilo), en el que la cantidad de estireno en los monómeros M1 se encuentra en el intervalo del 5-15 %.
- 40 10. Uso de la dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 8, **caracterizado porque** el aglutinante contiene del 34 % al 44 % de monómeros M1 (calculados basándose en metacrilato de metilo/estireno), del 49 - 59 % de monómeros M2 y del 0,1 % al 10 % de monómeros M3 (calculados con respecto a acrilato de n-butilo/acrilato de 2-etilhexilo), en el que la cantidad de estireno en los monómeros M1 se encuentra en el intervalo del 10-20 %.
- 45 11. Uso de la dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 8, **caracterizado porque** el aglutinante contiene del 37 % al 47 % de monómeros M1 (calculados basándose en metacrilato de metilo/estireno), del 48 - 58 % de monómeros M2 y del 0,1 % al 10 % de monómeros M3 (calculados con respecto a acrilato de n-butilo/acrilato de 2-etilhexilo), en el que la cantidad de estireno en los monómeros M1 se encuentra en
- 50
- 55

el intervalo del 10-25 %.

- 5 12. Uso de la dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 8, **caracterizado porque** el aglutinante contiene del 60 % al 70 % de monómeros M1 (calculados basándose en metacrilato de metilo/estireno), del 24 - 34 % de monómeros M2 y del 0,1 % al 10 % de monómeros M3 (calculados con respecto a acrilato de n-butilo/acrilato de 2-etilhexilo), en el que la cantidad de estireno en los monómeros M1 se encuentra en el intervalo del 10-25 %.