

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 412**

51 Int. Cl.:

C08K 3/34 (2006.01)

C09D 143/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2015 PCT/EP2015/063182**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2015 WO15193192**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2015 E 15729804 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018 EP 3157992**

54 Título: **Copolimerizados funcionalizados y su uso como aglutinante para recubrimientos**

30 Prioridad:

18.06.2014 EP 14172990

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

12.06.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TISSIER, NICOLAS;
ROST, TANJA y
CABRERA, IVAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 716 412 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

Copolimerizados funcionalizados y su uso como aglutinante para recubrimientos

La presente invención se refiere a copolimerizados funcionalizados, en forma de sus dispersiones acuosas o en polvo que puede dispersarse nuevamente en agua, procedimientos para su fabricación así como su uso como aglutinante para material de recubrimiento, en particular pinturas para interiores altamente rellenas con una concentración en volumen de pigmento (PVK) >60, y de modo muy particular preferiblemente para materiales de recubrimiento que tienen silicato soluble o son ricos en silicatos, para el mejoramiento de la resistencia a la fricción en húmedo. El PVK describe la relación de volumen de pigmentos (V_P) y materiales de relleno (V_F) al volumen total, consistente en el volumen de aglutinante (V_B), pigmentos y materiales de relleno de una película seca de recubrimiento, en porcentaje: $PVK = (V_P + V_F) \times 100 / (V_P + V_F + V_B)$ (véase Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 15, p. 667). Las pinturas que están formuladas por encima del PVK crítico, se forman en el secado de estructuras porosas (véase Polymer Dispersions and Their Industrial Applications, Wiley VCH, Weinheim, 2002, p 126 ss.). El poder de cobertura de tales pinturas es determinado de manera predominante por la inclusión de aire presente en la película de colorante y con ello por la porosidad de la película seca de colorante.

La porosidad suministra con ello una medida de los espacios vacíos presentes en el volumen total del colorante seco.

Una posibilidad para elevar la porosidad y con ello un aumento del poder de cobertura, representa el uso de materiales inorgánicos de relleno, como carbonatos de calcio, silicatos o silicato soluble, que pueden formar una red de SiO_2 . La elevación del PVK asociada con ello hace posible para el fabricante de pinturas ahorros en costes, en lo cual pueden usarse tanto menos aglutinante, como también pigmento blanco.

Sin embargo, se mostró que la elevación de la porosidad y la elevación del poder de cobertura asociado con ella, por regla general conducen a una estabilidad reducida a la fricción en húmedo (de acuerdo con ISO 11998:2006).

Por ello, el objetivo de la presente invención radica en la preparación de una composición aglutinante, que también para una elevación de la porosidad de la película seca de colorante, en particular en formulaciones de pinturas que tienen silicato soluble o son ricas en silicatos, suministra una resistencia constante alta a la fricción en húmedo.

A partir del estado de la técnica se sabe que mediante el uso de vinilsilanos hidrolizables en la fabricación de dispersiones de polímero, pueden alcanzarse mejoramientos de las propiedades como aglutinante para pinturas. De este modo, en el documento DE-C 2148457 (GB-A 1407827) se describe cómo mediante el uso de dispersiones acuosas que contienen polimerizados con grupos silanol copolimerizados, puede mejorarse la adherencia en húmedo de agentes de recubrimiento de edificios, sobre diferentes bases. El documento EP-A 327376 describe dispersiones de polímero a base de vinilésteres, en las que monómeros de alcoxisilano con insaturación etilénica son copolimerizados de forma que antes de la polimerización se coloca una parte de los monómeros de silano. Las dispersiones de polímeros son recomendadas para la fabricación de pinturas con buenos valores de abrasión en húmedo. A partir del documento WO-A 95/20626 se sabe modificar polvos de polímero que pueden dispersarse nuevamente en agua, mediante adición de compuestos de organosilicio que no pueden formar copolímeros.

El documento EP 1 153 979 divulga copolimerizados de viniléster de vinilacetato para el uso en recetas de pintura ricas en silicatos o ricas en carbonatos. El documento EP 0 327 006 divulga materiales de recubrimiento que contienen copolimerizados en dispersión de plásticos, que contienen compuestos orgánicos de silicio hidrolizables, en preparaciones acuosas con un valor de pH de 5,5-10. Sin embargo, los copolimerizados de viniléster de vinilacetato no son adecuados para el uso en pinturas con un valor de pH mayor a 10, puesto que hidrolizan a valores más altos. Todos los documentos DE-A-195 37 935, DE-A-44 02 408, WO-A-2013/045259, DE-A-198 56 148 y DE-A-199 02 454 divulgan masas para recubrimiento y adhesivos a base de acrilato. De modo sorprendente se encontró que las dispersiones acuosas de polimerizado de acuerdo con la invención exhiben una buena estabilidad a la abrasión en húmedo, para porosidad simultáneamente alta y son adecuadas en particular para el uso en formulaciones de pintura ricas en silicatos o que tienen silicato soluble, con un valor de pH mayor a 10.

Por ello, son un objetivo de la presente invención dispersiones acuosas de polimerizado para el mejoramiento de la estabilidad a la fricción en húmedo, obtenibles mediante polimerización en emulsión acuosa por radicales de una mezcla de monómeros, que contiene

a) 30 a 70 partes en peso de al menos un monómero cuyo homopolimerizado exhibe una temperatura T_g de transición vítrea < 25 °C,

b) 30 a 70 partes en peso de al menos un monómero, cuyo homopolimerizado exhibe una temperatura T_g de transición vítrea \geq 25 °C, así como

c) 0,1-5 partes en peso de al menos un compuesto que contiene grupos estabilizantes

d) 0,05-5 partes en peso de al menos un monómero que puede formar copolímeros, que contiene uno o varios monómeros hidrolizables de silano,

5 así como dado el caso otros monómeros, caracterizada porque los monómeros a) son mezclas de n-butilacrilato y 2-etilhexilacrilato,

Preferiblemente el polímero exhibe una temperatura mínima de formación de película inferior a 10 °C.

Las dispersiones acuosas de polimerizado de acuerdo con la invención son adecuadas como composiciones aglutinantes para la formulación de pinturas para interiores altamente rellenas, con una concentración en volumen de pigmento > 60.

10 Por ello, otro objetivo de la invención son agentes de recubrimiento en forma de una composición acuosa, que contiene

a) 0,01 a 50 % en peso, preferiblemente 10 a 20 % en peso de una dispersión de acuerdo con la invención, como se definió anteriormente

b) 0 a 30 % en peso, preferiblemente 2 a 15 % en peso de al menos un pigmento inorgánico

15 c) 20 a 70 % en peso de un material inorgánico de relleno

d) 0,1 a 10 % en peso de agentes auxiliares corrientes

e) dado el caso 0,01-5 % en peso de por lo menos un agente fuertemente básico con el cual puede ajustarse el valor de pH a por lo menos 10, en particular por lo menos un silicato soluble en agua, preferiblemente un silicato de potasio

20 así como agua hasta 100 % en peso.

Preferiblemente el agente de recubrimiento contiene 0,01-5 % en peso de por lo menos un agente fuertemente básico. El agente básico es elegido de entre por lo menos un silicato soluble en agua, preferiblemente por lo menos un silicato de potasio.

El valor de pH del agente de recubrimiento es preferiblemente mayor a 10.

25 En consecuencia, otro objetivo de la presente invención se refiere al uso de una dispersión acuosa de polimerizado, como se definió anteriormente, como composición aglutinante en materiales de recubrimiento, preferiblemente pinturas para interiores altamente rellenas, en particular preferiblemente para formulaciones de pintura que tienen silicatos solubles o ricas en silicatos, así como materiales de recubrimiento que contienen la composición aglutinante de acuerdo con la invención.

30 Con la temperatura T_g de transición vítrea se indica el valor límite de la temperatura de transición vítrea, al que se dirige ésta de acuerdo con G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, vol. 190, p. 1, ecuación 1) con aumento del peso molecular; es determinada mediante el procedimiento de DSC (calorimetría de barrido diferencial, 20 K/min, punto medio). Los valores T_g para los homopolimerizados de la mayoría de los monómeros son conocidos y se citan por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Weinheim, 1992, 5ª edición, vol. A21, p. 169; otras fuentes de temperaturas de transición vítrea de homopolimerizados son por ejemplo
35 J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1ª edición, J. Wiley, Nueva York 1966, 2ª ed. J. Wiley, Nueva York 1975, y 3ª ed. J. Wiley, Nueva York 1989.

Los polimerizados presentes en los aglutinantes están constituidos por hasta 30 a 70 partes en peso, preferiblemente 40 a 60 partes en peso de monómeros a). Los monómeros a) son mezclas de n-butilacrilato y 2-etilhexilacrilato.
40

Preferiblemente se usan mezclas de los monómeros a), en las que la relación de los respectivos monómeros es 5:95 a 95:5.

Los homopolimerizados de los monómeros b) tienen una temperatura de transición vítrea > 25° C y preferiblemente > 80° C, por ejemplo estireno, α -metilestireno, o- o p-viniltolueno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, así como alquil o cicloalquil (C₁-C₄) ésteres del ácido metacrílico, por ejemplo metilmetacrilato, ciclohexilmetacrilato, isobornilmetacrilato y tert.-butilmetacrilato, preferiblemente estireno y metilmetacrilato. Son usados individualmente o en mezclas.
45

Los polimerizados de aglutinantes de acuerdo con la invención pueden además contener como monómeros c) compuestos que contienen grupos estabilizantes. Estos grupos son preferiblemente grupos carboxilato, fosfonato o sulfonato. Son monómeros c) preferidos ácidos alquil o arilsulfónicos con una insaturación etilénica, como ácido vinilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido vinilbencenosulfónico, ácido acrilamidoetanosulfónico, ácido acrilamidopropanosulfónico, 2-sulfoetil(met)acrilato, sulfopropil(met)acrilato así como ácidos carboxílicos C₃-C₆ insaturados en α,β , ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ insaturados en α,β o sus anhídrido como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido itacónico y anhídrido itacónico así como las sales de metales alcalinos o de amonio de los monómeros mencionados, en particular sus sales de sodio.

Además, como monómeros c) pueden usarse las amidas y los hidroxialquilésteres de los ácidos carboxílicos C₃-C₆ insaturados en α,β , de modo particular preferiblemente acrilamida, metacrilamida, 2-hidroxietilacrilato, 2-hidroxietilmetacrilato, 2-hidroxipropil(met)acrilato o 1,4-butandiolmonoacrilato.

Otros monómeros c) adecuados son N-vinilpirrolidona, N-(2-metacrililoiloxietil)etilenurea, N-(2-acrililoiloxietil)etilenurea, 2-acetoacetoxietilacrilato, 2-acetoacetoxietilmetacrilato, diacetonaacrilamida.

Los monómeros c) pueden ser usados individualmente o también en combinaciones de por ejemplo ácidos y amidas.

Se entienden por los monómeros d) por ejemplo monómeros que contienen grupo siloxano, como los viniltrialcoxisilanos, por ejemplo viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, alquilvinildialcoxisilanos o (met)acriloxialquiltrialcoxisilanos, por ejemplo (met)acriloxietiltrimetoxisilano, (met)acriloxipropiltrimetoxisilano o mezclas de ellos. Los monómeros mencionados pueden ser usados en cantidades de 0,01 a 5 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de monómeros a) más b).

Aparte de los monómeros a), b) y c) y d) mencionados, los polimerizados de aglutinante de acuerdo con la invención pueden contener también otros monómeros, para impartir a las respectivas masas de recubrimiento una elevada resistencia. Estos monómeros exhiben normalmente al menos un grupo epoxi o al menos dos enlaces dobles con insaturación etilénica, no conjugados. Son ejemplos de ello monómeros que exhiben dos radicales vinilo, monómeros que exhiben dos radicales vinilideno así como monómeros que exhiben dos radicales alqueno. Son ventajosos de modo particular al respecto los diésteres de alcoholes divalentes con ácidos monocarboxílicos con una insaturación etilénica α,β bajo los cuales se prefieren el ácido acrílico y ácido metacrílico. Son ejemplos de tales monómeros que exhiben dos enlaces dobles con insaturación etilénica no conjugados, alquilenglicoldiacrilatos y -dimetacrilatos, como etilenglicoldiacrilato, 1,2-propilenglicoldiacrilato, 1,3-propilenglicoldiacrilato, 1,3-butilenglicoldiacrilato, 1,4-butilenglicoldiacrilato, 1,6-hexanglicoldiacrilato y etilenglicoldimetacrilato, 1,2-propilenglicoldimetacrilato, 1,3-propilenglicoldimetacrilato, 1,3-butilenglicoldimetacrilato, 1,4-butilenglicoldimetacrilato, 1,6-hexandiglicoldimetacrilato así como divinilbenceno, vinilmetacrilato, vinilacrilato, alilmetacrilato, alilacrilato, dialilmaleato, dialilfumarato, ciclopentadienilacrilato, trialilcianurato o trialilisocianurato.

Las dispersiones acuosas de polimerizado usadas como aglutinante de acuerdo con la invención son fabricadas mediante polimerización en emulsión por radicales de los monómeros a) a d) mencionados, en presencia de 0,01 a 0,5 % en peso, preferiblemente 0,01 a 0,4 % en peso y en particular 0,01 a 0,3 % en peso, referido en cada caso a la cantidad de los monómeros a) y b), de al menos un iniciador de polimerización por radicales.

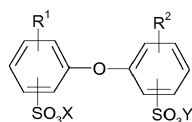
Como iniciadores de polimerización por radicales entran en consideración todos los que están en capacidad de desencadenar una polimerización en emulsión acuosa por radicales. Al respecto puede ser tanto peróxidos, hidroperóxidos, por ejemplo peroxodisulfatos de metales alcalinos, como también compuestos azo. También se usan sistemas combinados, que están compuestos por al menos un agente reductor orgánico y al menos un peróxido y/o hidroperóxido, por ejemplo tert.-butilhidroperóxido con la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfónico, peróxido de hidrógeno con ácido ascórbico o peroxodisulfato de sodio con disulfito de sodio. Los sistemas combinados preferidos contienen además una pequeña cantidad de un compuesto metálico soluble en el medio de polimerización, cuyos componentes metálicos pueden ocurrir en varios estados de valencia, por ejemplo ácido ascórbico/sulfato de hierro/peróxido de hidrógeno, en los que frecuentemente en lugar de ácido ascórbico también se usa la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfónico, sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio o bisulfito de sodio y en lugar de peróxido de hidrógeno se usan tert.-butilhidroperóxido o peroxodisulfatos alcalinos y/o peroxodisulfato de amonio. En lugar de una sal soluble en agua de hierro (II), frecuentemente se usa una combinación de sales solubles en agua de hierro y vanadio. Son iniciadores preferidos las sales de amonio o de metales alcalinos de peroxosulfatos o peroxodisulfatos, en particular peroxodisulfato de sodio o potasio.

Para la fabricación de los polimerizados de aglutinante de acuerdo con la invención, frecuentemente se usan dado el caso aparte de las sustancias con actividad superficial corrientes para una polimerización en emulsión, al menos

un emulsificante no iónico en cantidades de preferiblemente 0,5 a 10 % en peso, en particular 1 a 8 % en peso y de modo particular preferiblemente 2 a 4 % en peso, referidas en cada caso a la cantidad total de monómero. Los emulsificantes no iónicos útiles son emulsificantes no iónicos alifáticos o aromáticos, por ejemplo mono-, di- y trialkilfenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, radical alquilo: C₄-C₉), etoxilatos de alcoholes de cadena larga (grado EO: 3 a 50, radical alquilo: C₈-C₃₆) así como copolímeros de bloque de óxido de polietileno/óxido de polipropileno. Preferiblemente se usan etoxilatos de alcanoles de cadena larga (radical alquilo C₁₀-C₂₂, promedio de grado de etoxilación 10 a 50) y entre ellos de modo particular preferiblemente aquellos con un radical alquilo C₁₂-C₁₈ lineal y un promedio de grado de etoxilación 10 a 50 como único emulsificante no iónico.

Otros emulsificantes convencionales son preferiblemente de naturaleza aniónica. Entre ellos se cuentan sales alcalinas y de amonio de sulfatos de alquilo (radical alquilo: C₈-C₁₂), de semiésteres de ácido sulfúrico con alcanoles etoxilados (grado EO: 2 a 50, radical alquilo: C₁₂ a C₁₈) y alquilfenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, radical alquilo: C₄-C₉), de ácidos alquilsulfónicos (radical alquilo: C₁₂-C₁₈) y de ácidos alquilarilsulfónicos (radical alquilo: C₉ a C₁₈).

Las sustancias aniónicas con actividad superficial preferidas son también compuestos de la siguiente fórmula general



en la que R¹ y R² son hidrógeno o alquilo C₄-C₂₄ y no son simultáneamente hidrógeno, y X y Y pueden ser iones de metales alcalinos y/o iones amonio. En la fórmula I R¹ y R² significan preferiblemente radicales alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de C o hidrógeno, y en particular con 6, 12 y 16 átomos de C, en la que R¹ y R² no son ambos simultáneamente hidrógeno. X y Y son preferiblemente sodio, potasio o amonio, en los que se prefiere de modo particular sodio. De modo particular son ventajosos los compuestos I, en los cuales X y Y son sodio, R¹ es un radical alquilo ramificado con 12 átomos de C y R² es hidrógeno o igual a R¹. Frecuentemente se usan mezclas técnicas que exhiben una fracción de 50 a 90 % en peso del producto monoalquilado, por ejemplo Dowfax® 2A1 (marca comercial de la compañía Dow Chemical Company). Los compuestos son en general conocidos, por ejemplo a partir del documento US-A 4.269.749, y son obtenibles en el mercado.

Por ejemplo en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen 14/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg Thieme, Stuttgart, 1961, pp. 192 a 208 se encuentran otros emulsificantes adecuados.

Los emulsificantes adecuados son obtenibles comercialmente, por ejemplo bajo las denominaciones comerciales Dowfax® 2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanyl® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten® I-SC, Lumiten® E 3065, Disponil® FES 77, Lutensol® ATO 18, Steinapol® VSL, Emulfor® NPS 25.

Además, pueden usarse coloides protectores adecuados, como por ejemplo copolimerizados que contienen polivinilalcoholes, derivados de celulosa o vinilpirrolidona. En Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, vol. 14/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, pp. 411-420 se encuentra una detallada descripción de otros coloides protectores adecuados. La cantidad total de sustancias (sólidas) con actividad superficial totaliza usualmente hasta 30 % en peso, preferiblemente 0,3 a 10 % en peso y de modo particular preferiblemente 0,5 a 5 % en peso, referida a los monómeros que van a ser polimerizados.

El peso molecular de los polimerizados puede ser ajustado mediante adición de pequeñas cantidades, por regla general hasta 2 % en peso, referidas a los monómeros que van a ser polimerizados, de una o varias sustancias reguladoras del peso molecular, por ejemplo tiocompuestos orgánicos o alilalcoholes. Sin embargo, se prefieren aquellos polimerizados, que fueron fabricados en ausencia de tales compuestos.

La polimerización en emulsión puede ocurrir tanto de manera continua, como también en el modo de operación de lote, preferiblemente de acuerdo con un procedimiento semicontinuo. Al respecto, los monómeros que van a ser polimerizados pueden ser añadidos a la carga de polimerización de manera continua, incluyendo formas de operar en etapas o en gradiente. Se prefiere un procedimiento de alimentación con tiempos cortos de alimentación, es decir los monómeros son dosificados a la carga de reacción preferiblemente como emulsión acuosa dentro de un período de 1 a 4 horas, preferiblemente dentro de un período de 1,5 a 3 horas.

Aparte de la forma de fabricación libre de semilla, para el ajuste del tamaño de partículas de polímero, la polimerización en emulsión puede ocurrir de acuerdo con el procedimiento de látex semilla o en presencia de un látex semilla fabricado in situ. Los procedimientos para ello son conocidos y pueden ser tomados del estado de la técnica (véase EP-B 40 419 así como 'Encyclopedia of Polymer Science and Technology', vol. 5, John Wiley &

Sons Inc., Nueva York, 1966, p. 847).

5 Así, el estado de la técnica recomienda en el procedimiento de alimentación colocar previamente una dispersión de polimerizado de semilla finamente dividida definida, en el recipiente de polimerización y entonces realizar la polimerización de los monómeros en presencia de la semilla. Para ello, las partículas de polimerizado de semilla actúan como "inóculo de polimerización" y desacoplan la formación de partículas de semilla de polímero y el crecimiento de partículas de polimerizado. Durante la polimerización en emulsión puede añadirse otra dispersión de semilla. Mediante ello se alcanzan amplias distribuciones de tamaño de las partículas de polimerizado, que en particular frecuentemente son deseables para dispersiones de polímero con elevado contenido de sólidos (véase DE-A 42 13 965). En lugar de la adición de un látex definido de semilla, éste puede ser generado también in situ.

10 Para ello se coloca por ejemplo previamente una parte de los monómeros y del iniciador junto con el emulsificante y se calienta a temperatura de reacción, en lo cual surge un látex relativamente fino. A continuación, en el mismo recipiente de polimerización se ejecuta la verdadera polimerización de acuerdo con el procedimiento de alimentación (véase también DE-A 42 13 965).

15 El tipo y forma con el cual se dosifica el iniciador a la polimerización en emulsión, no es crítico. El iniciador puede estar ser colocado previamente tanto completamente en el recipiente de polimerización o también, sujeto a su consumo, ser añadido en el curso de la polimerización en emulsión, de modo continuo o en etapas. La forma de operar depende tanto de la naturaleza química del iniciador, como también de la temperatura de polimerización y puede ser elegido por el experto, dependiendo de la necesidad. Se prefiere una dosificación continua o en etapas para la carga de reacción.

20 Igualmente, la presión de polimerización y la temperatura de polimerización son de importancia secundaria. En general se trabaja a temperaturas entre temperatura ambiente y 120 °C, preferiblemente a temperaturas de 50 a 95 °C y de modo particular preferiblemente entre 70 y 90 °C.

25 Por regla general, a continuación de la verdadera reacción de polimerización, es necesario modificar las dispersiones acuosas de polimerizado de acuerdo con la invención, para que estén ampliamente libres de vehículos de olor, como monómeros residuales y otros componentes orgánicos volátiles. Esto puede ser alcanzado de manera de por sí conocida, de modo físico mediante eliminación por destilación (en particular mediante destilación con vapor de agua) o mediante retiro con un gas inerte.

30 La disminución de los monómeros residuales puede ocurrir además por vía química mediante polimerización adicional por radicales, en particular bajo efecto de sistemas de iniciador redox, como se citan por ejemplo en los documentos DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518 así como en el documento DE-A 44 35 422. Como agentes oxidantes para la polimerización adicional iniciada por redox, son adecuados en particular peróxido de hidrógeno, tert.-butilhidroperóxido, cumenohidroperóxido o peroxodisulfatos alcalinos. Son agentes reductores adecuados disulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, ditionito de sodio, hidroximetanosulfonato de sodio, ácido formamidinosulfínico, acetona-bisulfito (= producto de edición de hidrogenosulfito de sodio sobre acetona), ácido ascórbico o compuestos de azúcar reductores, o mercaptanos solubles en agua, como mercaptoetanol. La polimerización adicional con el sistema iniciador redox es ejecutada en el intervalo de temperatura de 10 a 100 °C, preferiblemente 20 a 90 °C. Los asociados redox pueden ser añadidos completamente a la dispersión independientemente uno de otro, en porciones o continuamente en un intervalo de tiempo de 10 minutos a 4 horas.

35 Para el mejoramiento de la acción de la polimerización adicional de los sistemas de iniciador redox, pueden añadirse a la dispersión también sales solubles de metales con valencia cambiante, como sales de hierro, cobre o vanadio. Frecuentemente se añaden también formadores de complejos, que mantienen en solución las sales de metales bajo las condiciones de reacción.

40

45 Las dispersiones de polimerizado son neutralizadas finalmente con una base, como hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, óxidos de metales alcalinotérreos o aminas volátiles o no volátiles. Entre las aminas no volátiles se cuentan en particular diaminas etoxiladas o poliaminas, como son obtenibles comercialmente por ejemplo bajo el nombre Jeffamine® (Texaco Chemical Co.).

50 Los polimerizados de aglutinante de acuerdo con la invención exhiben por regla general temperaturas mínimas de formación de película inferiores a 10 °C, preferiblemente inferiores a 8 °C, y de modo particular preferiblemente < 5 °C. Los promedios de tamaño de partícula determinados mediante dispersión de luz de las partículas de polimerizado presentes en las dispersiones de aglutinante, están preferiblemente en el intervalo de 50 a 300 nm, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 50 a 200 nm.

55 La permeabilidad a la luz (véase abajo) de las dispersiones está por regla general en el intervalo de 40 a 95 %, preferiblemente en el intervalo de 50 a 95 %. Ella tiene correlación en amplios intervalos con el tamaño de las dispersas, es decir cuanto más grande es el valor LD (permeabilidad a la luz de una muestra al 0,01 % en peso), tanto más bajo es el diámetro de las partículas dispersas.

Las composiciones aglutinantes de acuerdo con la invención que están para el uso en los materiales de recubrimiento contienen polímeros (P), cuyas temperaturas T_g de transición vítrea están típicamente en el intervalo de -15 °C a 50 °C, preferiblemente en el intervalo de -10 °C a 25 °C y en particular en el intervalo de -5 °C a 10 °C.

5 Las formulaciones de material de recubrimiento pueden contener, aparte de las composiciones aglutinantes, otros aditivos como son corrientes en materiales de recubrimiento a base de dispersiones acuosas de polímero. Entre ellos se cuentan pigmentos, materiales de relleno, otras sustancias auxiliares y dado el caso adicionalmente polímeros que forman película.

10 Son pigmentos adecuados por ejemplo pigmentos inorgánicos blancos como dióxido de titanio, preferiblemente en la forma de rutilo, sulfato de bario, óxido de zinc, sulfuro de zinc, carbonato básico de plomo, trióxido de antimonio, Lithopone (sulfuro de zinc + sulfato de bario) o pigmentos coloreados, por ejemplo óxidos de hierro, hollín, grafito, amarillo de zinc, verde de zinc, ultramarina, negro de manganeso, negro de antimonio, violeta de manganeso, azul de París o verde de Schweinfurter. Aparte de los pigmentos inorgánicos, los colores en dispersión de acuerdo con la invención pueden contener también pigmentos de color orgánicos, por ejemplo sepia, gutagamba, pardo de van Dyck, rojo de toluidina, rojo para, amarillo Hanse, índigo, colorantes azo, colorantes antraquinoides e indigoides
15 así como dioxazina, pigmentos de quinacridona, de ftalocianina, de isoindolinona y de complejos metálicos. Son adecuados también pigmentos blancos sintéticos con inclusiones de aire para elevar la dispersión de luz, como las dispersiones Rhopaque®.

20 Son materiales de relleno adecuados por ejemplo aluminosilicatos, como feldespatos, silicatos, como caolín, talco, mica, magnesita, carbonatos alcalinotérreos, como carbonato de calcio, por ejemplo en forma de calcita o tiza, carbonato de magnesio, dolomita, sulfatos alcalinotérreos, como sulfato de calcio, dióxido de silicio, etc. En materiales de recubrimiento se prefieren materiales de relleno naturales finamente divididos. Los materiales de relleno pueden ser usados como componentes individuales. En la práctica, sin embargo se han establecido de modo particular mezclas de materiales de relleno, por ejemplo carbonato de calcio/caolín, carbonato de calcio/talco.

25 Pueden usarse también materiales de relleno de partícula fina para aumentar la fuerza de cobertura y/o para ahorrar pigmentos blancos. Para ajustar la fuerza de cobertura, el matiz y la profundidad del color, se usan preferiblemente mezclas de pigmentos de color y materiales de relleno.

30 Como otros componentes, para la fabricación de pinturas que tienen silicatos solubles se usan preferiblemente bases solubles en agua, con las cuales puede ajustarse el valor de pH de la formulación de pintura a un valor de pH mayor o igual a 10. Son ejemplos de ello los hidróxidos alcalinos como hidróxido de litio, potasio o sodio, sistemas amortiguadores con intervalos de amortiguación de por lo menos 10 y de modo particular preferiblemente silicatos solubles en agua. Para ello, son típicos un silicato alcalino soluble en agua, por ejemplo silicato de litio, sodio o preferiblemente potasio. La fracción de estos componentes en el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención está entre 0,01 y 5 % en peso, referida al contenido total de sólidos.

35 Entre los agentes auxiliares corrientes se cuentan, aparte de los emulsificantes usados en la polimerización, también humectantes o dispersantes, como polifosfatos de sodio, potasio o amonio, sales de metales alcalinos y de amonio de copolímeros de anhídrido acrílico o maleico, polifosfonatos, como ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico de sodio así como sales de ácido naftalenosulfónico, en particular sus sales de sodio.

40 Otros agentes auxiliares adecuados son agentes de fluidez, antiespumantes, biocidas y espesantes. Son espesantes adecuados por ejemplo espesantes asociativos, como espesantes de poliuretano. La cantidad de espesantes es preferiblemente menor a 1 % en peso, de modo particular preferiblemente menor a 0,6 % en peso, referida al contenido de sólidos del material de recubrimiento.

Los materiales de recubrimiento de acuerdo con la invención exhiben preferiblemente una concentración de volumen de pigmento mayor a 60.

45 Los materiales de recubrimiento fabricados a partir de las dispersiones de acuerdo con la invención se distinguen porque con un valor de pH mayor a 10 se preserva la buena estabilidad a la abrasión en húmedo del recubrimiento, para una elevación de la porosidad por ejemplo por el uso de silicato de potasio para la fabricación de pinturas que tienen silicatos solubles.

Los ejemplos indicados a continuación deberían aclarar la invención, sin embargo sin limitarla.

50 Ejemplos

Analítica

El tamaño de partículas (valor promedio Z) de las partículas de polimerizado fue determinado mediante dispersión

dinámica de luz en una dispersión al 0,01 % en peso a 23 °C por medio de un Autosizer Ilc de la compañía Malvern Instruments, Inglaterra. Se indica el promedio de diámetro de la evaluación acumulada (promedio acumulado z) de la función de autocorrelación medida.

5 Se determinó la permeabilidad a la luz (valor LD) en una dispersión al 0,01 % en peso, para un espesor de capa de 25 mm con luz blanca en un fotómetro común en el mercado. Se mide respecto al agua, a la cual se asigna un valor LD de 100 %.

10 La determinación de la temperatura mínima de formación de película (MFT) ocurrió siguiendo a Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª ed., vol. 19, Verlag Chemie, Weinheim (1980), p. 17. Como aparato de medición sirvió un banco de formación de película (placa metálica, sobre la cual se aplica un gradiente de temperatura). La formación de película ocurrió para un espesor de capa en húmedo de 1 mm. Como temperatura mínima de formación de película se indica la temperatura a la cual la película comienza a tornarse fisurada.

15 La determinación de la estabilidad a la abrasión en húmedo ocurrió de acuerdo con EN ISO 11998:2006. Para ello se determinó la erosión del recubrimiento después de almacenamiento por 28 días (28d), mediante la pérdida en masa de la película de color. A partir de la densidad de color, la superficie frotada y la pérdida de masa de la película de color, se determinó entonces la erosión de pintura en µm.

20 La determinación del volumen intrínseco de poro, que representa una medida de la porosidad abierta del recubrimiento, ocurrió de acuerdo con DIN 66 133 (junio de 1993). El procedimiento se basa en la medición de un volumen comprimido de mercurio en una capa definida de prueba, en función de la presión aplicada. Como aparato de medición sirvió un porosímetro de mercurio - a partir del cambio de la longitud de la columna presente de mercurio se calcula la distribución de poros, en función de la presión.

Instrucción para la fabricación de los polimerizados de aglutinante

Ejemplo de comparación

En un recipiente de vidrio de 2 litros con agitador de ancla, dispositivos de calentamiento y enfriamiento así como diferentes adiciones, se colocaron a temperatura ambiente y presión atmosférica (1 atm = 101,3 kPa absoluta)

25 193,69g de agua desmineralizada y bajo agitación (150 rpm) se calentó a una temperatura interior de 85 °C.

Durante el calentamiento, antes de alcanzar los 85 °C se colocan previamente ya 10,33 g de un látex de semilla de poliestireno con un contenido de sólidos de 30 % y un diámetro de 29 nm.

Se inician las siguientes adiciones:

Adición 1:

184,2 g	agua desmineralizada
9,66 g	solución al 45 % de una sal de sodio de ácido dodecildifeniletterdisulfónico en agua
75,63 g	solución al 20 % de un oxoalcoholpolietoxilato ramificado
28,97 g	solución al 15 % de un laurilsulfato de sodio en agua
16,21 g	acrilamida
1,62 g	ácido acrílico
324,18 g	n-butilacrilato
216,10 g	estireno

30

Adición 2:

15,40 g peroxodisulfato de sodio

35 De antemano se añaden en una vez 2,9 g de Adición 2 y se agita por 5'. Se inician simultáneamente la Adición 1 y Adición 2 y son añadidas en 135 minutos bajo agitación a 85 °C. Después de ello se realiza polimerización adicional por otros 40 minutos a 85 °C y entonces se añaden 10,8 g de una solución al 10 % de t-butilhidroperóxido

en agua. Después de ello se añaden 14,4 g de una solución al 13 % de acetabisulfito en agua durante un período de tiempo de 60'. Se lleva el producto de reacción con soda cáustica (10 %) a pH 8. Se obtiene una dispersión con un tamaño de partícula de 175 nm y un contenido de sólidos de 50 %.

Ejemplo 1:

- 5 En un recipiente de vidrio de 2 litros con agitador de ancla, dispositivos de calentamiento y enfriamiento así como diferentes adiciones, se colocaron a temperatura ambiente y presión atmosférica (1 atm = 101,3 kPa absoluta)

160,4 g de agua desmineralizada y bajo agitación (150 rpm) se calentó a una temperatura interior de 85 °C. Durante el calentamiento, antes de alcanzar los 85 °C se colocan previamente ya 8,33 g de un látex de semilla de poliestireno con un contenido de sólidos de 30 % y un diámetro de 29 nm.

- 10 Se inician las siguientes adiciones:

Adición 1:

189,79 g	agua desmineralizada
14,84 g	solución al 32 % de un alcohol sulfato graso de Na en agua
16,96 g	solución al 28 % de un lauril polietoxisulfato de sodio en agua
21,25 g	solución al 20 % de un alcohol etoxilato graso en agua
7,5 g	ácido acrílico
198,8 g	n-butilacrilato
78,60 g	2-etilhexilacrilato
214,1 g	estireno
1,0 g	3-metacriloxipropiltrimetoxisilano

Adición 2:

28,57 g	peroxodisulfato de sodio
---------	--------------------------

- 15 De antemano se añaden en una vez 2,9 g de Adición 2 y se agita por 4'. Simultáneamente se añaden 11 g de Adición 1 en 5 minutos. Se inician simultáneamente la Adición 1 y Adición 2 y son añadidas en 120 minutos bajo agitación a 85 °C. Después de ello se realiza polimerización adicional por otros 30 minutos a 85 °C y entonces se añaden 15 g de una solución al 10 % de t-butilhidroperóxido en agua así como 19 g de una solución al 13,1 % de acetabisulfito en agua. Se lleva el producto de reacción con soda cáustica (10 %) a pH 8. Se obtiene una dispersión con un tamaño de partícula de 170 nm y un contenido de sólidos de 50 %.

20 **Ejemplo 2**

En un recipiente de vidrio de 2 litros con agitador de ancla, dispositivos de calentamiento y enfriamiento así como diferentes adiciones, se colocaron a temperatura ambiente y presión atmosférica (1 atm = 101,3 kPa absoluta)

160,4 g de agua desmineralizada y bajo agitación (150 rpm) se calentó a una temperatura interior de 85 °C.

Durante el calentamiento, antes de alcanzar los 85 °C se colocan previamente ya 8,33 g de un látex de semilla de poliestireno con un contenido de sólidos de 30 % y un diámetro de 29 nm.

- 25 Se inician las siguientes adiciones:

Adición 1:

202,8 g	agua desmineralizada
13,28 g	solución al 32 % de un alcohol sulfato graso de Na en agua
21,11 g	solución al 45 % de una sal de sodio de ácido dodecildifenil eterdisulfónico en agua
5,00 g	solución al 20 % de un alcohol polietoxilato graso lineal en agua
7,5 g	ácido acrílico
198,8 g	n-butilacrilato
78,60 g	2-etilhexilacrilato
214,1 g	estireno
1,00 g	viniltrióxido silano

Adición 2:

28,57 g peroxodisulfato de sodio

5 De antemano se añaden en una vez 2,9 g de Adición 2 y se agita por 4'. Simultáneamente se añaden 11g de Adición 1 en 5 minutos. Se inician simultáneamente la Adición 1 y Adición 2, se añade la Adición 1 en un periodo de 115 minutos y la Adición 2 en un periodo de 145 minutos. Después de ello se realiza polimerización adicional por otros 30 minutos a 85 °C y entonces se agregan 15 g de una solución al 10 % de t-butilhidroperóxido en agua así como 19 g de una solución al 13,1 % de acetonabisulfito en agua. Se lleva el producto de reacción con soda cáustica (10 %) a pH 8. Se obtiene una dispersión con un tamaño de partícula de 170 nm y un contenido de sólidos de 50 %.

10 Fabricación de las formulaciones para recubrimientos

Formulación A de pintura (sin silicato soluble -silicato de potasio):

agua totalmente desmineralizada		350,0
Tylose® MH 4000 (Shin Etsu)		5,0
potasa cáustica al 20 %		1,0
Dispex® AA4135 (BASF)		3,0
Kronos 2300 (dióxido de titanio Kronos)		80,0
Socal® P2 (Solvay)		120,0
Omyacarb™ Extra (Omya)		100,0
Omyacarb™ 5 GU (Omya)		50,0
Finntalc® M15 (Mondo Minerals)		100,0
Sipernat® 820 A (Evonik)		20,0
Celite® 281 (Imerys)		15,0
Parmetol® A26 (Schülke & Mayr)		4,0
Bic® 037 (Bic)		4,0
Dispersión	50,00 %	120,0
agua totalmente desmineralizada		28,0
		1.000,0

Formulación B de pintura (con silicato soluble -silicato de potasio):

agua		342
Tylose® MH 4000 (Shin Etsu)		4
potasa cáustica al, 20 %ig		1
Pigmentverteiler® NL		3
Betolin® Q 40 (Woellner)		0,5
Bic® 037 (Bic)		2
dióxido de titanio Kronos 2300 (Kronos)		80
Omyacarb™ 5 GU (Omya)		50
Finntalc® M 15 (Mondo Minerals)		100
Omyacarb™ Extra (Omya9		100
Celite® 281 (Imerys)		15
Sipernat® 820 A (Evonik)		20

ES 2 716 412 T3

Socal ®P 2 (Solvay)		120
Bic® 037 (Bic9)		2
Dispersión	50,0 %	119,8
Silicato soluble Trasol® KW-N	28,0 %	35,3
potasa cáustica al, 20 %ig		5
		1.000

Se fabricaron formulaciones de pintura de acuerdo con las composiciones citadas. Se caracterizaron las películas secas de color, respecto a la resistencia a la presión en húmedo y volumen de poro, después de un almacenamiento de 28d como se describió anteriormente.

5 Pinturas 5 y 6

Se formularon las pinturas con la composición de polímero divulgada en el ejemplo de comparación, de acuerdo con la formulación A (sin silicato soluble) (pintura 5) y B (con silicato soluble) (pintura 6). En la comparación, la pintura 6 exhibe un volumen de poro 129 % de la pintura 5. La estabilidad a la fricción en húmedo disminuye aquí, como se esperaba, con aumento en la porosidad. En la tabla se encuentran las estabilidades a la fricción en húmedo.

10

Pinturas 7 y 8

Se formularon las pinturas con la composición de polímero divulgada bajo el Ejemplo 1, de acuerdo con la formulación A (pintura 7) y B (pintura 8) en la comparación, la pintura 7 exhibe un volumen de poro de 136 % de la pintura 8, mientras mejora la resistencia a la fricción en húmedo (véase la tabla)

Muestra	Resistencia a la fricción en húmedo de acuerdo con ISO 11998
Pintura 5	33 µm
Pintura 6	57 µm
Pintura 7	8 µm
Pintura 8	6 µm

15

REIVINDICACIONES

1. Dispersiones acuosas de polimerizado para el mejoramiento de la estabilidad a la fricción en húmedo, obtenibles mediante polimerización en emulsión acuosa por radicales, de una mezcla de monómeros, que contiene
- 5 a) 30 a 70 partes en peso de al menos un monómero, cuyo homopolimerizado exhibe una temperatura T_g de transición vítrea < 25°C,
- b) 30 a 70 partes en peso de al menos un monómero, cuyo homopolimerizado exhibe una temperatura T_g de transición vítrea ≥ 25°C, así como
- c) 0,1-5 partes en peso de al menos un compuesto que contiene grupos estabilizantes
- 10 d) 0,05-5 partes en peso de al menos un monómero que puede formar copolímeros que contienen uno o varios monómeros hidrolizables de silano,
- caracterizado porque** los monómeros a) son mezclas de n-butilacrilato y 2-etilhexilacrilato, así como dado el caso otros monómeros.
2. Dispersión acuosa de polimerizado de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** los monómeros b) son elegidos de entre el grupo de estireno, α-metilestireno, o- o p-vinil- tolueno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, así como alquil o ciclo alquil (C1-C4) ésteres de ácido metacrílico, por ejemplo metilmetacrilato, ciclohexilmetacrilato, isobornilmetacrilato y tert-butilmetacrilato o mezclas de ellos.
- 15 3. Dispersión acuosa de polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** como monómero b) se usa estireno.
4. Dispersión acuosa de polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** la temperatura mínima de formación de película de la dispersión de polimerizado es ≤ 10 °C.
- 20 5. Uso de las dispersiones acuosas de polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 en agentes de recubrimiento.
6. Uso de la dispersión acuosa de polimerizado de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** el agente de recubrimiento es un material de recubrimiento.
- 25 7. Uso de la dispersión acuosa de polimerizado de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** el material de recubrimiento es una pintura rica en silicatos o contiene silicato soluble.
8. Agentes de recubrimiento en forma de una composición acuosa que contienen
- a) 0,01 a 50 % en peso, preferiblemente 10 a 20 % en peso de una dispersión acuosa de polimerizado, de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4
- 30 b) 0 a 30 % en peso, preferiblemente 2 a 15 % en peso de al menos un pigmento inorgánico
- c) 20 a 70 % en peso de materiales inorgánicos de relleno
- d) 0,1 a 10 % en peso de agentes auxiliares corrientes
- así como agua hasta 100 % en peso.
9. Agente de recubrimiento en forma de una composición acuosa, que contiene
- 35 a) 0,01 a 50 % en peso, preferiblemente 10 a 20 % en peso de una dispersión acuosa de polimerizado, de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4
- b) 0 a 30 % en peso, preferiblemente 2 a 15 % en peso de al menos un pigmento inorgánico
- c) 20 a 70 % en peso de materiales inorgánicos de relleno
- d) 0,1 a 10 % en peso de agentes auxiliares corrientes, así como
- 40 e) 0,01-5 % en peso de por lo menos un agente fuertemente básico con el cual puede ajustarse el valor de pH a por lo menos 10
- así como agua hasta 100 % en peso.

ES 2 716 412 T3

10. Agente de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** el agente básico es por lo menos un silicato soluble en agua.
11. Agente de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, **caracterizado porque** el agente básico es por lo menos un silicato de potasio soluble.
- 5 12. Agente de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizado porque** el valor de pH del agente de recubrimiento es > 10 .
13. Pintura que contiene como aglutinante una dispersión acuosa de polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4.
- 10 14. Pintura que tiene silicato soluble, que como aglutinante contiene una dispersión acuosa de polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4.
15. Uso de la dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 en formulaciones que tienen silicato soluble ricas en silicatos, para el mejoramiento de la estabilidad a la fricción en húmedo.