

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 534**

51 Int. Cl.:

C09D 5/02 (2006.01)

C09D 133/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2014 PCT/US2014/027776**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014 WO14143705**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2014 E 14765740 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 2970704**

54 Título: **Revestimiento protector transparente reversible con agua para sustratos**

30 Prioridad:

15.03.2013 US 201361787668 P

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

26.03.2020

73 Titular/es:

**CONSERVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)
100 Baltimore Drive
Wilkes-Barre PA 18702, US**

72 Inventor/es:

**WOLBERS, RICHARD y
LAGALANTE, ANTHONY**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 750 534 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

Revestimiento protector transparente reversible con agua para sustratos

5 **Campo de la invención**

Las realizaciones divulgadas en el presente documento se relacionan con composiciones para proteger sustratos con un revestimiento transparente que es miscible con agua y en las que dicho revestimiento es tanto aplicable con agua como reversible con agua en condiciones de pH específicas.

10

Antecedentes

En el campo de la conservación en arte, uno de los principios rectores es el de la reversibilidad. El Instituto Americano para la Conservación de Bienes Históricos y Artísticos (AIC) es la única organización nacional de membresía en los Estados Unidos dedicada a la preservación del material cultural. Las directrices del tratamiento de conservación pertenecientes a la "Compensación de pérdidas" establecen que "cualquier intervención para compensar pérdidas debe estar documentada en los registros e informes de tratamiento y debe ser detectable mediante métodos de examen comunes. Tal compensación debe ser reversible y no debe modificar falsamente las características estéticas, conceptuales y físicas conocidas de la propiedad cultural, especialmente mediante eliminación u oscurecimiento del material original". Véase http://www.nps.gov/train-ing/tel/Guides/HPS_1022_AIC_Code_of_Ethics.pdf. Como mínimo "la compensación debe ser reversible, mediante el uso de métodos químicos y/o mecánicos que no afecten negativamente al material original restante, a menos que esto ponga en peligro la estabilidad estructural". En conservación, esta idea de reversibilidad es importante tanto para preservar el intento original del artista como para evaluar y mantener periódicamente la estabilidad estructural conservando a la vez la unidad visual de una obra de arte. Los revestimientos en arte proporcionan idealmente una barrera física transparente y que puede ser eliminada entre el mundo exterior y la obra de arte subyacente. En este sentido, son intencionadamente sacrificables y sus usos previstos varían desde la protección de obras de arte frente a procesos naturales (por ejemplo, irradiación ultravioleta, gases atmosféricos) o al vandalismo (por ejemplo, grafitis, etiquetado).

30

En su aplicación, los revestimientos protectores y de restauración para superficies de artes plásticas deben tener excelentes propiedades de envejecimiento y permanecer solubles en sistemas disolventes apropiados de modo que puedan ser reemplazados o reparados periódicamente. Se pueden citar diversos ejemplos de estos tipos de revestimientos reversibles con disolventes que funcionan bien o se han adoptado para museos, galerías y espacios interiores (<http://nautarch.tamu.edu/CRL/conservationmanual/File2.htm>); estos incluyen poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), resinas de cetonas reducidas, resinas de aldehídos reducidos y poliacrílatos, por nombrar unos pocos. Disolventes normales para la aplicación y eliminación de revestimientos artísticos transparentes derivados de estos tipos de polímeros (por ejemplo, "barnices sintéticos") incluyen (si bien no se limitan a los mismos) disolventes de hidrocarburos alifáticos con bajo punto de ebullición, tolueno, xileno, disolventes derivados del petróleo (por ejemplo, trementina), acetona y mezclas de los mismos. Los sistemas disolventes son generalmente muy volátiles, relativamente tóxicos y su uso y adecuada eliminación están sometidos a las normas y reglamentaciones federales, estatales y locales (por ejemplo, OSHA, NIOSH). Los procedimientos de conservación implican con frecuencia la aplicación y eliminación de materiales que pueden poner en peligro la salud y la seguridad de los profesionales de la conservación, otras personas contratadas involucradas en la realización de los procedimientos y el público en emplazamientos exteriores. Con una conciencia medioambiental mayor, existe un fuerte deseo de desarrollar tecnologías mejoradas que permitan el uso de sistemas de revestimiento basados en agua para proteger el arte y los objetos de interés cultural o histórico en general.

45

Las obras de arte que se exponen o se crean específicamente en contextos al aire libre (artes murales, por ejemplo) requieren también la aplicación a las mismas de revestimientos por las mismas razones que las citadas previamente. Los revestimientos aplicados sobre estos materiales deben cumplir también el requisito de reversibilidad, al igual que las demandas funcionales, estéticas y protectoras pero en entornos extremos muy diferentes al contexto del museo o la galería (temperaturas y HR oscilantes, ciclos de congelación/descongelación, viento, lluvia y otras condiciones atmosféricas) y deben cumplir los estrictos requisitos medioambientales.

55

Muchos murales al aire libre son construidos por los artistas usando colores acrílicos. Véase, por ejemplo, <http://www.goldenpaints.com/technicaldata/murals.php>. Desafortunadamente se ha descubierto que muchos colores acrílicos resisten mal la intemperie y se degradan rápidamente en contextos exteriores. Véase http://www.getty.edu/conservation/publications_resources/newsletters/18_2/feature.html. Cabe señalar que se ha hallado que las pinturas acrílicas de artista se extraen sustancial y fácilmente con una amplia variedad de disolventes y con agua pura, y agua con solamente alteraciones limitadas efectuadas a la misma. (Smith, G.D. 2007, "Aging characteristics of a contemporary acrylic emulsion used in artists' paints", en *Modern Paints Uncovered*, Eds. T. Learner, P. Smithen, J. Krueger, y M. Schilling, 236-246, Los Angeles: Getty Conservation Institute; Zumbühl, S., F. Attanasio, N. Scherrer, W. Müller, N. Fenners, y W. Caseri, 2007, "Solvent action on dispersion paint systems and the influence of morphology - changes and destruction of the latex microstructure", en *Modern Paints Uncovered*, Eds. T. Learner, P. Smithen, J. Krueger, y M. Schilling, 257-268, Los Angeles: Getty Conservation Institute).

65

Una investigación reciente ha identificado aquellos sistemas acuosos en los cuales parámetros de la solución tales como el pH, concentraciones iónicas totales y efectos iónicos específicos, así como materiales adyuvantes tales como tensioactivos, quelantes, tampones, etc. pueden mitigar el hinchamiento, la extracción y la degradación general de estos tipos de pinturas asociadas al agua sola y son propiedades útiles, por tanto, para manejar en soluciones acuosas para ayudar a la aplicación así como a la eliminación de potenciales revestimientos protectores. (R. Wolbers, A. Norbutus y A. Lagalante "Cleaning of Acrylic Emulsion Paints: Preliminary Extractive Studies with Two Commercial Paint Systems", *New Insights into the Cleaning of Paintings*, Proceedings from the Cleaning 2010 International Conference, Universidad Politécnica de Valencia y Museum Conservation Institute, Eds. Marion F. Mecklenburg, A. Elena Charola, y Robert J. Koestler, *Smithsonian Contributions to Museum Conservation*, n.º 3 (2013); C.E. Dillon, A.F. Lagalante y R.C. Wolbers "Aqueous cleaning of acrylic emulsion paint films. The effect of solution pH, conductivity and ionic strength on film swelling and surfactant removal" *Studies in Conservation* 57(1), 52-62 (2014)).

Aunque no se han desarrollado específicamente revestimientos para aplicaciones de artes plásticas al aire libre con respecto a pinturas acrílicas, hay revestimientos que, no obstante, se están usando para tal fin. Revestimientos eliminables basados en disolventes y disolventes (solos) están disponibles actualmente en el mercado y son usados por los artistas para recubrir sus propias obras. El barniz MSA con estabilizadores de la luz ultravioleta (UVLS), gel suave brillante de Golden Acrylic Colors, <http://www.goldenpaints.com/technicaldata/murals.php>) es un ejemplo de un revestimiento que es recomendado por el fabricante para ser aplicado por los artistas a sus propias obras, y eliminado aparentemente de este modo. Una encuesta sobre las prácticas en artes murales de 2010 (<http://www.muralroutes.com/resources/Mural%20Arts%20Practices%20Survey%20final.pdf>) documentaba la variedad de revestimientos basados en disolventes que estaban aplicando los artistas a sus propias obras. Además del barniz MSA, gel suave brillante de Golden, estos habían incluido también el poliuretano Varathane Diamond; barniz acrílico mate Novacolor, polímero acrílico GAC-500, Stays Clear (poliuretano) de Benjamin Moore, Premium Plus Ultra y Deep Base Clear de Behr, revestimiento UV transparente de One Shot, absorbente UV brillante Vinyl Cote de Ronan, barniz de Stevenson, Armaglaze 6000 de Aquarius Coatings, Liquitex, Graffitex, Semigloss, Paraloid B72 de Rohm and Haas, Deltron DC3000 (con DCU2060) de PPG, Auto Top Coat de Aqua Coat, y revestimiento transparente DFV de Adicolor. Sin embargo, todos estos materiales eran esencialmente irreversibles o solamente reversibles en disolventes que afectaban a las pinturas subyacentes y deben ser considerados irrevocablemente parte de las obras de arte. Se han ensayado varios de estos revestimientos para determinar su reversibilidad y no se ha conseguido ningún buen resultado sin dañar las pinturas subyacentes. (http://www.getty.edu/conservation/our_projects/science/outdoor/index.html).

En una técnica relacionada, es bien conocido el uso de organosiloxanos oligoméricos basados en agua con grupos alquilo fluorados como revestimientos antigrafiti (US 20130040058 A1). Sin embargo, un elemento problemático que ha surgido en el uso de estas formulaciones acuosas son sus propiedades filmógenas. Cuando se aplican las formulaciones antigrafiti basadas en agua conocidas, no siempre se forman películas coherentes. Adicionalmente, estos materiales, si bien se pueden aplicar con agua, llegan a ser intratables en agua durante el secado/curado y además solo pueden ser reversibles con disolventes que podrían dañar las pinturas subyacentes.

No obstante, dichos revestimientos no solo tienen que ser compatibles con las pinturas acrílicas de artista, sino también con los materiales sustrato de las edificaciones sobre los que se habían aplicado. Los sustratos de las edificaciones contribuyen también al problema de encontrar materiales de revestimiento apropiados para pinturas murales. Estos pueden incluir, si bien no se limitan a los mismos: ladrillo, mortero, cemento, metal, madera y materiales cerámicos. La variedad de materiales sustrato, la variación de su condición, las variaciones en las preparaciones de las superficies de cada uno de estos materiales pueden contribuir también al deterioro o deficiencia de pinturas y revestimientos aplicados en contextos exteriores. Uno de los requisitos especiales de los revestimientos aplicados a envolventes de edificios es que tienen que tener un valor o índice de transmisión del vapor de humedad (MVTR) elevado. Sin la capacidad de permitir el paso del vapor de humedad a través de todos los materiales que envuelven los edificios (incluyendo materiales decorativos y de revestimiento), se produciría de forma inevitable la precipitación de sales solubles durante el secado, o la congelación y expansión del agua condensada o atrapada a una temperatura inferior a 0 °C. Hasta la fecha, ha sido difícil formular sistemas de revestimiento basados en agua que muestren una adhesión aceptable a las superficies de las pinturas subyacentes, que sean resistentes al contacto con la humedad pero que tengan, sin embargo, suficiente permeabilidad al vapor de agua de modo que no atrapen vapor de agua que pueda dañar las obras de arte subyacentes o el exterior de las edificaciones en ciclos de congelación/descongelación. El revestimiento debe soportar ambientes exteriores que están sujetos a amplias variaciones de la temperatura, la humedad y la radiación solar. Cuando está expuesto a la naturaleza, el revestimiento debe soportar el viento, el sol, el granizo, la lluvia, las partículas y temperaturas extremas sin la formación de ampollas, descascarillado o agrietamiento que pueda comprometer el aspecto visual o la protección de la obra de arte subyacente.

Los revestimientos acuosos que se podrían aplicar y revertir con métodos acuosos es más probable que cumplan las reglamentaciones sobre VOC (compuestos orgánicos volátiles) cada vez más estrictas. Las leyes sobre VOC locales, estatales y federales restringen severamente los tipos y cantidades de los disolventes que son inherentes y que se pueden usar para aplicar y para revertir o resolubilizar revestimientos de restauración (<http://www.issa.com//data/File/regulatory/VOC%20Limits%20Summary%2010-25-13.pdf>). Y las nuevas normas

reguladoras regionales sobre los VOC (por ejemplo, la Comisión de Transporte de Ozono del Noreste (NOTC), la Junta de Recursos del Aire de California (CARB), o el Distrito de Gestión de Calidad del Aire de la Costa Sur (SCAQMD)) son diferentes a las normas nacionales sobre VOC de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. En general, las nuevas regulaciones regionales son más restrictivas en cuanto a reducir la cantidad máxima de los VOC permitidos en estas áreas. Por ejemplo, para la región del Noreste y el Atlántico Medio la regla modelo Fase I de la NOTC, desde el 1 de enero de 2005, para revestimientos de "mantenimiento industrial" se ha fijado o limitado a 340 g/l. Véase (<http://www.vexcon.com/pdfs/pi100vexconvocguide.pdf>). Con un énfasis cada vez mayor puesto sobre la reducción de las emisiones de VOC a partir de revestimientos o pinturas filmógenos, se requieren revestimientos con unos niveles de emisiones de VOC mucho menores.

El documento US4241141 divulga un método para la protección de superficies pintadas que comprende recubrir la superficie que se va a proteger con una composición de revestimiento sacrificable que consiste esencialmente en un polímero que tiene un contenido de monómeros de un 25 a un 70 % en peso de un monómero duro, de un 15 a un 50 % en peso de un monómero blando y de un 15 a un 30 % en peso de un monómero ácido, habiendo neutralizado el polímero con hidróxido sódico, hidróxido potásico, y dejar secar el revestimiento sacrificable.

El documento US2005/0163994 divulga un revestimiento protector contra grafitis que contiene una composición que comprende un polímero basado en estireno, un polímero basado en acrílico y una base.

Serían muy deseables revestimientos protectores potenciales que se aplicaran a partir de dispersiones o soluciones acuosas y que se pudieran eliminar con materiales acuosos y que cumplieran mejor los requisitos medioambientales así como la norma de prácticas de la AIC que requiere la reversibilidad de revestimientos aplicados.

Sumario

Realizaciones de la presente invención se refieren a una composición de revestimiento la cual, en su aplicación, puede funcionar como un revestimiento protector y de restauración para un sustrato, y en las que dicho revestimiento protector incorpora las propiedades estéticas, físicas, químicas y de envejecimiento adecuadas para su administración a dicho sustrato y en las que la composición de revestimiento todavía se podrá solubilizar de nuevo en un sistema basado en agua adecuado de modo que puede ser remplazado o reparado periódicamente, sin dañar al propio sustrato.

Una realización adicional de la presente invención proporciona una composición de revestimiento para un sistema de revestimiento basado en agua que se puede usar para formar barreras protectoras duraderas sobre superficies pintadas exteriores. El sistema de revestimiento es particularmente adecuado para proteger obras de arte pintadas en espacios públicos al aire libre tales como murales. Aunque el impacto de la lluvia a valores de pH ligeramente ácidos no afectará al revestimiento o lo eliminará, en caso de que sea necesario eliminar el revestimiento debido a un envejecimiento natural o como resultado del vandalismo, el revestimiento se puede solubilizar de nuevo en una solución acuosa en la que el pH se ajusta superior por encima de 7,0. Además, debido a que tanto la aplicación como la eliminación del revestimiento se efectúan mediante medios completamente acuosos, la regulación de emisiones de disolventes durante la fabricación, aplicación y eliminación es más probable que cumpla las directrices locales, estatales y federales para los estándares de emisiones de disolventes en áreas públicas. Asimismo, la presente invención permite que un revestimiento sea compatible no solo con las superficies pintadas exteriores, sino también con los materiales sustrato de las edificaciones, permitiendo el paso del vapor de humedad a través del mismo en una tasa acorde con las propias pinturas.

Una composición que comprende: un medio acuoso, una base volátil, un polímero filmógeno acrílico en una dispersión acuosa, una polioxazolina, un material poliácido, en la que el material poliácido es una resina acrílica que comprende al menos un resto de vinilo o vinilideno que tiene un grupo ácido carboxílico capaz de formar sales y en la que el material poliácido tiene una miscibilidad limitada con el polímero filmógeno acrílico, y un espesante hinchable en medio alcalino, pudiendo dicha composición ser aplicada a un sustrato usando medios acuosos y ser eliminada de ese mismo sustrato usando medios acuosos a un pH superior a 7,0.

Una composición que comprende: un medio acuoso, una base volátil, un polímero filmógeno acrílico en una dispersión acuosa, una polioxazolina, un material poliácido, en la que el material poliácido es una resina acrílica que comprende al menos un resto de vinilo o vinilideno que tiene un grupo ácido carboxílico capaz de formar sales y en la que el material poliácido tiene una miscibilidad limitada con el polímero filmógeno acrílico, y un espesante hinchable en medio alcalino, pudiendo dicha composición ser aplicada a un sustrato usando medios acuosos y ser eliminada de ese mismo sustrato usando medios acuosos a un pH superior a 7,0, teniendo dicha composición una Tg de 10-20 °C, un módulo de Young de 2,63 o inferior, una dureza de 5-10 unidades Sward y un MVTR de entre 80 y 180 g/m²/día.

Un método de revestimiento de un sustrato con una composición eliminable que comprende revestir dicho sustrato con una composición que comprende un medio acuoso, una base volátil, un polímero filmógeno acrílico en una dispersión acuosa, un agente compatibilizante que es una polioxazolina, un material poliácido, en la que el material poliácido es una resina acrílica que comprende al menos un resto de vinilo o vinilideno que tiene un grupo ácido

carboxílico capaz de formar sales y en la que el material poliácido tiene una miscibilidad limitada con el polímero filmógeno acrílico y un espesante hinchable en medio alcalino, y dejar secar dicha composición.

5 Un método de revestimiento de un sustrato que comprende: aplicar una primera capa de una composición que comprende un medio acuoso, una base volátil, un polímero filmógeno acrílico en una dispersión acuosa, una polioxazolina, un material poliácido, en la que el material poliácido es una resina acrílica que comprende al menos un resto de vinilo o vinilideno que tiene un grupo ácido carboxílico capaz de formar sales y en la que el material poliácido tiene una miscibilidad limitada con el polímero filmógeno acrílico, y un espesante hinchable en medio alcalino; aplicar una segunda capa de una segunda composición que comprende: agua, una base volátil, un
10 polímero filmógeno acrílico, una poli(2-etil-2-oxazolina), un material poliácido y/o un espesante hinchable en medio alcalino, y en el que dichas primera y segunda composiciones pueden ser solubilizadas de nuevo a un pH diferente.

Una realización adicional se refiere a una composición que comprende: un medio acuoso, una base volátil, un polímero filmógeno acrílico en una dispersión acuosa, una poli(2-etil-2-oxazolina), un material poliácido, en la que el
15 material poliácido es una resina acrílica que comprende al menos un resto de vinilo o vinilideno que tiene un grupo ácido carboxílico capaz de formar sales y en la que el material poliácido tiene una miscibilidad limitada con el polímero filmógeno acrílico, y un espesante hinchable en medio alcalino, pudiendo dicha composición ser aplicada a un sustrato previamente pintado usando medios acuosos y ser eliminada de ese mismo sustrato usando medios acuosos a un pH superior a 7,0.
20

En el presente documento se describe un método para proteger un sustrato pintado que comprende administrar una primera composición de revestimiento, en el que dicha composición de revestimiento se solubiliza de nuevo a un primer pH, y administrar una segunda composición de revestimiento encima de dicha primera composición de revestimiento en el que dicha segunda composición de revestimiento se solubiliza de nuevo a un segundo pH, y en el que el primer pH y dicho segundo pH se diferencian al menos en 0,5 unidades de pH.
25

En el presente documento se describe la aplicación de un revestimiento que se solubiliza de nuevo específicamente a un pH dado, y que se ha aplicado sobre un material de revestimiento inicial aplicado con un disolvente que es insoluble en el mismo y que no le afecta una preparación acuosa diseñada para eliminar el revestimiento sensible al pH.
30

Descripción detallada de realizaciones preferentes

35 Los términos o expresiones "recubrimiento transparente" o "barniz" o "revestimiento protector" o "revestimiento" se usarán para designar un material de recubrimiento que se aplica a la superficie de una superficie pintada y los materiales de apoyo subyacentes sobre los que se ha aplicado la pintura, denominado normalmente "sustrato". El fin de la aplicación del revestimiento puede ser decorativo, funcional o ambos. El propio revestimiento puede formar una película o capa continua sobre el sustrato, o puede cubrir solamente partes del sustrato.

40 Los términos o expresiones "murales", "pinturas al aire libre" o "pinturas murales" se usarán en este contexto para referirse a cualquier obra de arte pintada o aplicada directamente sobre un muro, techo o cualquier otra superficie grande permanente asociada o inherente a un marco arquitectónico. Los murales se realizan generalmente sobre materiales sustrato de las edificaciones o se asocian íntimamente a los mismos. La definición de un mural incluye también pinturas o materiales pintados que se realizan en primer lugar sobre lienzo u otros materiales de soporte
45 transferibles y después se adhieren a los materiales sustrato de las edificaciones (es decir, estos se denominan a menudo pinturas "encoladas").

El término "coalescencia" se refiere a un proceso en el que dos fases o dominios de la misma composición se unen y forman un sólido unificado. En el presente contexto, un agente coalescente es un material de tipo disolvente que
50 permite que un polímero acrílico dispersado supere los materiales o fuerzas separadoras que permiten su dispersión en agua y que el polímero acrílico se funda en una película continua.

Un "estabilizador de UV" protege a un material de los efectos de degradación a largo plazo de la luz, más frecuentemente de la radiación ultravioleta. Se usan diferentes estabilizadores de UV dependiendo del sustrato, la vida funcional prevista y la sensibilidad a la degradación UV.
55

Un "desespumante" o "agente antiespumante" es un aditivo químico que reduce e impide la formación de espuma en líquidos de procesos industriales tales como pinturas o materiales de revestimiento.

60 "Deslustradores" o "agentes de matizado" son sustancias añadidas a las pinturas o barnices para dispersar los rayos de luz incidentes a fin de proporcionar a la superficie secada un acabado no brillante o mate.

"Antimicrobiano" significa una amplia variedad de materiales que destruyen o inhiben microorganismos que incluyen, si bien no se limitan a los mismos, materiales antifúngicos, antibacterianos y antimoho. En el presente contexto, un material antimicrobiano hará posible que una superficie sea estéril, esto es, que inhiba o reduzca específicamente la capacidad de los microorganismos para crecer sobre la superficie de un material pintado o revestido.
65

"Temperatura de transición vítrea" o " T_g " se refiere a la temperatura a la cual un sólido amorfo se vuelve blando después del calentamiento o quebradizo después del enfriamiento. La temperatura de transición vítrea es menor que el punto de fusión de su forma cristalina, si el sólido tiene un punto de fusión.

5 "Miscibilidad" se asumirá que significa la propiedad de las sustancias para mezclarse en toda proporción, formando una solución homogénea. Los materiales poliméricos que son miscibles exhibirán una única temperatura de transición vítrea.

10 "Tamaño de partícula" será definido por la norma internacional sobre la presentación de los diversos tamaños de partícula característicos. Estos pueden incluir la mediana del tamaño, la media geométrica del tamaño o el tamaño promedio.

15 "Resolubilizar" o "solubilizar de nuevo" se asumirá que significa llevar de nuevo un material solidificado a una forma finamente dispersada o micelar del sólido en líquido (agua en el presente contexto). El proceso de solubilización es distinto del proceso de disolución (o el acto de disolver un sólido completamente en un líquido). La cantidad del soluto en el sistema micelar puede ser diferente (a menudo mayor) que la solubilidad normal del soluto en un disolvente dado.

20 El término "reversibilidad" significará la facilidad de separación de un material respecto a otro. Por ejemplo: se dirá que un revestimiento es reversible si puede ser retirado sustancialmente de una pintura subyacente mediante cualquier medio por el cual se elimina el 99 % del revestimiento de una superficie pintada sin daño o alteración de la pintura subyacente ya sea estético, químico o físico. No obstante, se entiende que, aunque no se espera ningún daño o que sería incluso difícil determinarlo, la eliminación de porciones minúsculas de pintura o una alteración de las pinturas inferior al 0,1 % de la pintura sobre la superficie subyacente de la obra de arte se seguirán considerando reversibles.

Una "suspensión" comprende partículas sólidas que se dispersan en un líquido.

30 Una "suspensión coloidal" es aquella en la que el tamaño o diámetro medio de las partículas suspendidas en un líquido es de 1-1000 nm.

Una "dispersión coloidal" es un sistema en el que las partículas de tamaño coloidal de cualquier naturaleza (por ejemplo, sólido, líquido o gas) están dispersadas en una fase continua con una composición (o estado) diferente.

35 Una "emulsión" es una mezcla de dos o más líquidos que normalmente son inmiscibles (que no se pueden mezclar o combinar).

40 La expresión "dispersable en agua" en el contexto de un polímero dispersable en agua, significa que el polímero se puede mezclar en agua (o en un vehículo acuoso) empleando un tensioactivo u otro adyuvante de dispersión para formar una mezcla estable del polímero sólido en agua. Por ejemplo, una dispersión estable no se separará en las fases sólida y líquida durante un periodo de al menos 2 semanas cuando se almacena a 49 °C (120 °F) o cuando se aplica una fuerza física (tal como una vibración, por ejemplo).

45 Las normas ASTM (Sociedad Americana para Ensayos y Materiales) incluyen métodos de ensayo, especificaciones, prácticas aceptadas y terminología aceptada para materiales, productos, sistemas y servicios.

50 Los términos o expresiones "módulo", "módulo elástico" o "módulo de elasticidad" o "módulo de Young" se usan indistintamente en el presente documento para referirse a la rigidez del material o, más específicamente, el módulo es la cantidad de fuerza necesaria para deformar un material una cantidad determinada. El módulo se mide en psi (libra por pulgada cuadrada) o en kPa. El módulo se puede medir en cualquier modo de deformación, esto es, tensión (estiramiento), compresión (aplastamiento), flexión (doblado) o torsión (retorcimiento).

55 La expresión "alargamiento a la rotura" se define como la longitud en el punto de rotura expresada como un porcentaje de la longitud original (es decir, la longitud en reposo), por ejemplo, si un caucho alcanza dos veces su longitud antes de romperse su alargamiento es del 100 %. Se usará el método 214 de la ASTM para determinar el alargamiento a la rotura de los materiales en el presente contexto.

60 El término "dureza" vendrá definido por un dispositivo de tipo Sward. Un instrumento de balanceo de tipo Sward para medir la dureza de las superficies, particularmente de películas o revestimientos de pintura, comprende dos balancines de metal planos idénticos, en forma de discos o anillos, conectados uno junto al otro mediante elementos espaciadores y con un peso montado excéntricamente entre ellos. En algunas construcciones la distancia del peso desde el eje de los anillos se puede ajustar para variar el periodo de oscilación del instrumento. Cuando tal instrumento se ajusta para balancearse sobre una superficie, la amplitud de su movimiento disminuirá y finalmente llegará a cero cuando el balancín llegue al reposo, siendo la tasa de disminución de la amplitud una medición de la dureza de la superficie. Se usará el método D2134 de la ASTM para medir la dureza del revestimiento.

5 El "índice de transmisión del vapor de humedad" (MVTR) se define como la tasa a la que el vapor de agua, en un gradiente específico de humedad relativa (del 100 % al 33 %), puede pasar a través de un material con un espesor estándar. La unidad del sistema internacional (SI) más común para el MVTR es g/m²/día. En Estados Unidos se usa también g/100in²/día, que es aproximadamente un 1/15 del valor de las unidades g/m²/día del SI. (Más exactamente, la relación es 1/15,500031, o muy próxima a 2/31). Los MVTR normales en láminas de papel de aluminio pueden ser de tan solo 0,001 g/m²/día, mientras que el índice en tejidos puede medir hasta varios miles de g/m²/día. En el presente contexto, el método E96 de la ASTM (Métodos de ensayo estándar para la transmisión del vapor de agua de materiales) se usará para determinar el MVTR de los materiales descritos en el presente documento.

10 Un "espesante" es un aditivo usado para aumentar la viscosidad del revestimiento.

15 El término "componentes" se refiere a cualquier parte de una composición o revestimiento que incluye una característica o estructura particular. Ejemplos de componentes incluyen polímeros, tampones, reguladores del pH y otros materiales orgánicos que contribuyen a la formación de la película o a su modificación, función, duración, resistencia a ataques biológicos, etc.

20 El término "termoplástico" se refiere a un material que se funde y cambia de forma cuando se calienta lo suficiente y que se endurece cuando se enfría lo suficiente. Tales materiales normalmente son capaces de experimentar repetidas fusiones y endurecimientos sin exhibir un cambio químico apreciable. Por el contrario, una resina "termoestable" se refiere a un material que está reticulado y que no "se funde".

Los términos y expresiones "poliácido" y "ácido policarboxílico" incluyen ambas ácidos policarboxílicos y anhídridos de los mismos.

25 El término "sobre" cuando se usa en el contexto de un revestimiento aplicado sobre una superficie o sustrato, incluye revestimientos aplicados tanto directamente como indirectamente a la superficie o sustrato. Así, por ejemplo, un revestimiento aplicado a una capa de imprimación que cubre un sustrato constituye un revestimiento aplicado sobre el sustrato.

30 El término "sustrato" es cualquier superficie, ya esté pintada o sin pintar.

35 A menos que se indique lo contrario, la expresión "porcentaje en peso" o "% p/p" se refiere a la concentración de un componente o composición basada en el peso total de la composición, expresado como tanto por ciento. A menos que se indique lo contrario, la expresión "partes en peso" se refiere a la concentración de un componente o composición basada en el peso total de la composición.

40 Los términos "preferente" y "preferentemente" se refieren a realizaciones de la invención que pueden proporcionar determinadas ventajas, en determinadas circunstancias. Sin embargo, también pueden ser preferentes otras realizaciones, en las mismas o en diferentes circunstancias. Asimismo, la mención de una o más realizaciones preferentes no implica que otras realizaciones no sean útiles y no se pretende excluir otras realizaciones del alcance de la invención.

45 Tal como se usa en el presente documento usado "un", "una", "el", "la", "al menos uno", "al menos una", "uno o más" y "una o más" se usan indistintamente. Así, por ejemplo, una composición de revestimiento que comprende "un" aditivo se puede interpretar que se refiere a que la composición de revestimiento incluye "uno o más" aditivos.

50 Igualmente en el presente documento, las menciones a los intervalos numéricos por los puntos finales incluyen todos los números dentro de ese intervalo (por ejemplo, 1 a 5 incluye 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, etc.). Asimismo, la divulgación de un intervalo incluye la divulgación de todos los subintervalos incluidos en el intervalo más amplio (por ejemplo, 1 a 5 divulga 1 a 4, 1,5 a 4,5, 1 a 2, etc.).

55 Si bien la invención se discutirá con relación a determinadas realizaciones preferentes, no se pretende que esté limitada de este modo. Por el contrario, la invención pretende cubrir todas las alternativas, modificaciones y equivalentes que pueden estar incluidas en el espíritu y el alcance de la invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

60 Una realización de la invención proporciona una composición de revestimiento transparente para la protección de sustratos compuesta por un base volátil, un polímero filmógeno acrílico en una dispersión acuosa, un agente compatibilizante que es una polioxazolona, un material poliácido, en la que el material poliácido es una resina acrílica que comprende al menos un resto de vinilo o vinilideno que tiene un grupo ácido carboxílico capaz de formar sales y en la que el material poliácido tiene una miscibilidad limitada con el polímero filmógeno acrílico, para impartir un pH específico al cual será reversible la película en una preparación acuosa, y un espesante hinchable en medio alcalino en un medio acuoso. La composición de revestimiento se aplica al sustrato en forma de preparación acuosa y se deja secar. Sin embargo, la composición de revestimiento también es eliminable, esto es, la composición de revestimiento se solubiliza de nuevo en determinadas condiciones de pH en preparaciones acuosas también, permitiendo la retirada de la composición de revestimiento en caso necesario.

- Se requiere un medio acuoso debido a las cada vez más estrictas reglamentaciones sobre compuestos orgánicos volátiles (VOC) para revestimientos y pinturas en entornos urbanos al aire libre. Puesto que también se requiere una reversibilidad para un revestimiento aplicado a obras de arte, cualquier forma de método acuoso de retirada es ventajosa. La reversibilidad con agua de las composiciones divulgadas en la presente descripción es impartida por un material poliácido incorporado en una dispersión de una resina filmógena acrílica. De acuerdo con ello, los VOC de las composiciones divulgadas normalmente están por debajo de 50 g/l.
- Se usa una base volátil o regulador del pH en la presente invención para elevar el pH de forma temporal, para ayudar a estabilizar la dispersión primaria de resina filmógena acrílica, y para ayudar a solubilizar otros materiales poco ácidos incorporados en la película (materiales poliácidos, espesantes hinchables en medios alcalinos). La base preferente es hidróxido de amonio, si bien otros materiales orgánicos básicos, aunque menos preferentes, pueden incluir, si bien no se limitan necesariamente a los mismos, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, y varias otras aminas de metilo y etilo primarias, secundarias y terciarias.
- El polímero filmógeno acrílico es un polímero que tiene generalmente las propiedades siguientes: buenas propiedades de formación de película cuando se seca a partir de dispersiones acuosas estables, propiedades estéticas y físicas generales que concuerdan estrechamente con las de las pinturas murales sobre las que se aplican, y buenas propiedades de envejecimiento y alterabilidad a la intemperie, y características apropiadas de "manipulación" o aplicación. Estos polímeros incluyen polímeros en forma de dispersión acuosa o "látex" y pueden incluir emulsiones de estireno/acrílico, emulsiones de acrílico, emulsiones de poliéster o mezclas de las mismas. Una dispersión de polímero preferente es la familia de dispersiones acrílicas que contienen polímeros de estructura EA-MMA o BA-MMA o variaciones de las mismas. Un polímero particularmente preferente es la emulsión de resina acrílica "pura" Rhoplex VSR-50 de Dow. Ejemplos de emulsiones de látex acrílico específicas adecuadas, aunque menos preferentes, para su uso en el presente documento incluyen Rhoplex® HA-12 y Rhoplex® 1-2074, disponibles en Rohm & Haas, Co. Ejemplos de emulsiones de látex estireno/acrílico incluyen Acronal S728, Acronal NX4533 y Acronal S888S de BASF. Las emulsiones de acrílico y estireno/acrílico basadas en agua se pueden auto-reticular y/o solubilizar en álcali y se pueden suministrar más bien ácidas (no neutralizadas).
- El material poliácido es preferentemente una resina acrílica que comprende al menos un resto de vinilo o vinilideno que tiene un grupo ácido carboxílico capaz de formar sales. La resina acrílica puede estar compuesta por al menos un resto de vinilo o vinilideno que tiene un grupo ácido carboxílico capaz de formar sales y al menos un resto acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo. La resina acrílica puede también estar compuesta por al menos un resto de vinilo o vinilideno que tiene un grupo ácido carboxílico capaz de formar sales, al menos un resto acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo, y al menos otro resto de vinilo o vinilideno copolimerizable con a) el resto acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo y b) el resto de vinilo o vinilideno que tiene un grupo ácido carboxílico capaz de formar sales. Asimismo, la resina acrílica puede estar compuesta por al menos un resto de vinilo o vinilideno que tiene un grupo ácido carboxílico capaz de formar sales y al menos otro resto de vinilo o vinilideno copolimerizable con el resto de vinilo o vinilideno que tiene un grupo ácido carboxílico capaz de formar sales.
- Preferentemente, el material poliácido es una resina acrílica que está compuesta por: (1) de un 20 a un 85 por ciento en peso de al menos un resto acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo; (2) de un 80 a un 15 por ciento en peso de al menos un resto de vinilo o vinilideno que tiene un grupo ácido carboxílico capaz de formar sales; y (3) de un 0 a un 30 por ciento en peso de al menos otro resto de vinilo o vinilideno copolimerizable con (1) y (2). Por ejemplo, los polímeros incluyen ftalato acetato de celulosa, polímeros a base de metacrilato, acetato de celulosa, trimelitato, ftalato de hidroxipropil metilcelulosa y polímeros similares. En una realización particularmente preferente de la presente invención, el acrilato de alquilo (1) es acrilato de etilo, y el resto de vinilo (2) es ácido metacrílico. Ejemplos de un sistema de copolímeros que se ajustan a esta definición son las resinas Eudragit L 100-55, L-100 y S-100 de Evonik.
- Un ejemplo de polímero compatibilizante tiene las siguientes propiedades: este polímero debe presentar miscibilidad con el filmógeno primario y con el material poliácido incorporado en el mismo para proporcionar al revestimiento un aspecto de reversibilidad a un pH específico. El polímero compatibilizante es una polioxazolina, y, más en particular, es poli(2-etil-2-oxazolina).
- Se entiende además que se pueden añadir determinados materiales funcionales adicionales al revestimiento transparente que incluyen, si bien no se limitan a los mismos, un material coalescente, un estabilizador de UV, un agente desespumante, un agente deslustrador o de matizado, un colorante, un agente para proteger de las variaciones de temperatura y/o agentes antimicrobianos.
- Los ejemplos más comunes de composiciones de espesante actualmente disponibles se basan con frecuencia en polímeros carboxilados hinchables en medios alcalinos. Son conocidas en la técnica variaciones de estas composiciones y normalmente empiezan a espesarse, se hacen transparentes y se hidratan totalmente solo por encima de un pH de 7,0. Ejemplos de modificadores de la viscosidad incluyen espesantes acrílicos hinchables en medios alcalinos tales como Acrysol® ASE-60 (disponibles en Rohm & Haas), Acrysol® ASE-75, Rheolate® 450 y Rheolate® 420, y espesantes asociativos tales como Rheolate®255, Rheolate® 216 y Rheolate® 1 de Elementis.

El revestimiento transparente se mezcla y tiene un tiempo de funcionamiento de 12-24 h. En la presente realización el revestimiento se seca mediante evaporación del agua y no mediante reticulación u otras reacciones químicas. El tiempo absoluto de secado dependerá de las condiciones climáticas o atmosféricas que rodean al revestimiento. Es posible aplicar el revestimiento con un pincel, una pistola de pulverización, etc. (métodos comunes de aplicación de pintura o barniz). El pH del revestimiento líquido es de 6-12 y normalmente de 8-9, y tras el secado el pH del revestimiento seco puede bajar de este intervalo con el tiempo ya que la base volátil o regulador del pH se evapora. Los presentes inventores han determinado experimentalmente que el hinchamiento y la pérdida o alteración de los materiales de las pinturas acrílicas subyacentes es principalmente una función del pH (cuanto menor es el pH menor es el hinchamiento y la pérdida de materiales que se pueden extraer de las pinturas acrílicas), de la conductividad o la concentración iónica de materiales acuosos llevados a la superficie de la pintura (las preparaciones acuosas que exhiben una conductividad global total superior a 10 mS/cm tienden a minimizar el hinchamiento en acrílicos), y de efectos iónicos específicos (soluciones que contienen SO_4^{2-} , Ca^{+2} , por ejemplo, pueden minimizar el hinchamiento en acrílicos). Estos tres efectos se incorporan en la preparación del revestimiento acuoso para minimizar el impacto de la aplicación del revestimiento sobre las pinturas subyacentes. Estos tres efectos se podrían usar también en cualquier preparación acuosa usada para eliminar el revestimiento también.

Una vez que se ha secado el revestimiento transparente, el hinchamiento disminuye ya que se elimina el agua de la superficie. El revestimiento transparente da lugar a una superficie seca que es transparente, dura (equivalente a 10-20 unidades Sward), y bien adherida a la pintura y materiales sustrato a los que se ha aplicado. El espesor de la película de revestimiento puede variar, aunque el espesor preferente es de 10-20 micrómetros. Sin embargo, los espesores adecuados están entre 1 y 1000 micrómetros. A ese espesor, el índice de transmisión del vapor de humedad (MVTR) inherente debe ser similar al de las pinturas acrílicas a las que se aplica el revestimiento (120 g/m²/día). El revestimiento también debe exhibir propiedades mecánicas que sean compatibles con las pinturas subyacentes (por ejemplo, exhibir un módulo de Young de 2,63 MPa o inferior; un alargamiento a la rotura de un 50-60 %, y una resistencia a la rotura de 0,6 MPa o inferior). Por otra parte, el revestimiento es reversible con agua a un pH específico (determinado por un material poliacido incorporado en el revestimiento).

Una vez seco, el revestimiento permanecerá sobre el sustrato a través de la lluvia y otros elementos. El pH nominal de la lluvia ácida está entre 4,2 y 4,4; la lluvia "limpia" tiene normalmente un pH de 5,6. En su realización preferente la presente invención debe ser reversible a valores de pH superiores a estos niveles para asegurar la integridad del revestimiento en condiciones climáticas normales, aunque fácil de eliminar de los revestimientos o pinturas subyacentes a valores de pH de 7 o superiores. Estas soluciones de lavado o reversión se han preparado normalmente con preparaciones tamponadas con citrato o fosfato a valores de pH de 7 (dihidrogenofosfato de potasio 0,5 M y citrato 0,5 M) o de 8 (citrato 0,5 M, trietanolamina 0,5 M); sin embargo, será suficiente cualquier solución acuosa tamponada a un pH apropiado si incluye también un material quelante débil (por ejemplo, citrato por encima de un pH de 6,5).

En determinadas realizaciones preferentes, la composición de revestimiento transparente está comprendida por agua, una base volátil, un polímero filmógeno acrílico, un polímero compatibilizante, específicamente poli(2-etil-2-oxazolona), un material poliacido que tiene un pH específico al cual pasa de insoluble a soluble y/o un espesante hinchable en medio alcalino que es particularmente adecuado para la protección de murales de artes plásticas al aire libre y sustratos de edificaciones. Dicho revestimiento adicionalmente se aplica con agua y es reversible con agua o se solubiliza de nuevo en condiciones de pH específicas.

En realizaciones adicionales, se pueden incluir también materiales funcionales adicionales en el revestimiento para mejorar su rendimiento general. Ejemplos de estos otros materiales pueden ser: materiales coalescentes para contribuir a la formación de la película, estabilizadores de UV para contribuir a la prolongación de la vida del revestimiento y a la protección de las pinturas acrílicas que cubre el revestimiento, desespumantes para contribuir a la formación de la película sin burbujas, "deslustradores" o "agentes de matizado" para modificar el brillo, y agentes antimicrobianos para prolongar su vida útil.

Una propiedad adicional del primer polímero acrílico es su temperatura de transición vítrea (T_g). Como norma general, los aglutinantes acrílicos que poseen una T_g relativamente elevada (por encima de la temperatura ambiente) proporcionarán un mayor grado de brillo a un revestimiento y un mayor grado de dureza y una mayor resistencia mecánica. Sin embargo, esto es anulado, para los fines de la presente invención, por una reducción de la flexibilidad de la película, lo que lleva al agrietamiento de la película cuando se dobla, o cuando se aplica sobre pinturas acrílicas de artista que tienen una T_g mucho menor que la del propio polímero acrílico. Las pinturas acrílicas de artista son generalmente mezclas patentadas, aunque un ejemplo de tal polímero filmógeno acrílico comúnmente usado en pinturas acrílicas de artista dispersadas en agua es AC 2235 de Dow Chemical, un copolímero de acrilato de butilo / metacrilato de metilo, que tiene una T_g nominal de 13 °C. En términos de la presente realización, el polímero acrílico que comprende la masa del revestimiento como filmógeno, cuando se combina con los otros materiales del revestimiento debe exhibir una T_g próxima a esta temperatura (y preferentemente inferior) para evitar agrietamientos cuando se dobla, o cuando se aplica sobre pinturas acrílicas de artista habituales.

Normalmente, cuando se mezclan dos o más polímeros inmiscibles entre sí, las nuevas composiciones todavía tienden a exhibir dos T_g distintas acordes con los componentes poliméricos individuales. Las polioxazolinas tales

como la poli(2-etil-2-oxazolona) son inusuales a este respecto en cuanto que forman mezclas miscibles con otros polímeros y aumentan o disminuyen la T_g del otro polímero y no exhiben una T_g separada distinta. La T_g nominal para la poli(2-etil-2-oxazolona) usada en la presente invención es 70 °C (por ejemplo, Aquazol 200 de Polysciences), si bien este número disminuye normalmente de forma sustancial por la presencia de agua absorbida en la poli(2-etil-2-oxazolona). Cuando se mezcla a bajas concentraciones con respecto a la resina filmógena acrílica, la T_g de la resina acrílica disminuye normalmente y la polioxazolona actúa más como un "plastificante" o un material "de tipo disolvente" en cuanto a su efecto sobre la resina filmógena acrílica. En la presente invención, la proporción en peso óptima de la resina filmógena acrílica con respecto a la poli(2-etil-2-oxazolona) es 1,8:1. A esta proporción, la T_g de la película acrílica resultante es de aproximadamente 12,7 °C a una HR del 50 %.

Las polioxazolinas pueden actuar como "agentes compatibilizantes" contribuyendo a unir los polímeros que son mutuamente insolubles entre sí ya que son miscibles con ambos. Los materiales poliácidos tienen una miscibilidad limitada con los filmógenos acrílicos y podrían ser malos filmógenos ellos mismos; aunque las polioxazolinas pueden crear mezclas estables de polímeros poliácidos en el material filmógeno acrílico.

Además de la temperatura de transición vítrea, el tamaño de partícula de los polímeros acrílicos influye también en el brillo de la película. En general, cuanto mayor es la partícula de resina menor es el brillo de la película resultante. Aunque se pueden usar diversos polímeros acrílicos en las composiciones de la presente invención, tales polímeros, cuando se usan en combinación con los otros componentes de estas composiciones, deben ser capaces de proporcionar a la película resultante las características visuales deseadas (alta transparencia o claridad, la película seca debe tener menos de 0,5 unidades NTU), bajo color inherente (inferior a 5, tal como se mide mediante el método D1209 de la ASTM usando una escala de color de platino-cobalto para el color amarillo), la máxima saturación del color de las pinturas subyacentes (máximo incremento del valor de ΔE basado en el espacio de coordenadas de color CIE $L^*a^*b^*$ de Hunter Lab) y con un valor de brillo inferior a 20 unidades. El material filmógeno acrílico debe proporcionar también propiedades mecánicas "óptimas". El término "óptimas" se definirá en este contexto como determinado por las pinturas acrílicas a las que probablemente se aplicará el revestimiento. La resistencia a la rotura promedio para pinturas Golden Acrylic Heavy Bodied bien envejecidas (4 meses) se encontró que era de 0,58 MPa; el módulo de Young promedio era de 2,6 MPa y el alargamiento a la rotura promedio era del 56 %. Cualquier revestimiento que se puede aplicar sobre pinturas acrílicas debe tener idealmente un módulo similar (es decir, en aproximadamente un 25 %) o ligeramente inferior (ser más flexible, menos "rígido" mecánicamente), debe tener un alargamiento a la rotura aproximadamente igual que el de las pinturas acrílicas subyacentes (un estiramiento igual o superior al de las pinturas subyacentes) y debe tener una resistencia a la tracción o a la rotura inferior a la de las pinturas acrílicas subyacentes (falla antes que las pinturas bajo una fuerza aplicada). Una dureza global de 5-10 unidades Sward permitiría también cierta durabilidad del revestimiento ante el impacto de los suelos. El MVTR promedio a través de las pinturas Golden Acrylic Heavy Bodied, con un espesor de capa promedio de 30 micrómetros, es de aproximadamente 120 g/m²/día; un revestimiento práctico de aproximadamente 10-20 micrómetros de espesor de película debe tener un MVTR que sea similar o superior a este valor a fin de ser compatible también como revestimiento protector sobre estos tipos de pinturas.

En muchas formulaciones comerciales, tales polímeros se proporcionan normalmente en forma de una suspensión, dispersión o emulsión acuosa. En tales casos, también está presente una cantidad apropiada de un dispersante y/o emulsionante en la combinación de polímeros acrílicos acuosos. Tras el secado, estos materiales deben proporcionar en general una resistencia a la resolubilización cuando se vuelven a humedecer con agua. Un ejemplo de tal dispersión acuosa de polímeros acrílicos disponible en el mercado que se puede usar ventajosamente en la composición de la presente invención incluye la dispersión acrílica fabricada por Dow Chemical Company y vendida con el nombre "emulsión acrílica Rhoplex VSR-50". Este material tiene una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 12 °C y un pH de 8-9. La dispersión acrílica VSR-50 de Dow está patentada, aunque nominalmente contiene aproximadamente un 45-46 % p/p de sólidos de resina acrílica "pura", aproximadamente un 53 % p/p de la cual es agua, una cantidad no divulgada de un tensioactivo, y emplea hidróxido de amonio como base.

Adicionalmente, cualquier material de revestimiento soluble en agua o dispersado en agua previsto para aplicación exterior debe cumplir las normas de bajo contenido de VOC (de 50 g/l de VOC hasta 150 g/l de VOC). La dispersión acrílica VSR-50 de Dow exhibe una exigencia de coalescencia especialmente baja; a una temperatura de 12,7 °C (55 °F) o superior no se requiere un coalescente adicional; a 4,4-12,7 °C (40-55 °F) es necesario un mínimo de un 3 % p/p de material coalescente para formar una película o revestimiento con esta resina (a un 70 % de HR) y el material VSR-50 de Dow cumple fácilmente el intervalo de VOC citado anteriormente en aplicaciones de baja temperatura (40 °C) al nivel del 3 % p/p de coalescente. Otro ejemplo de una dispersión de resina acrílica que funcionará en la presente solicitud es Evoque 1180 de Dow. El revestimiento de la presente invención incluirá también específicamente un material poliácido cuya solubilidad depende del pH. Los trímeros y copolímeros de poliacrilatos se han usado durante mucho tiempo como materiales de revestimiento entérico solo para este fin. El valor del pH reversible se determina por la densidad de los grupos poliacrilato en el polímero, los monómeros específicos que comprende el polímero y el peso molecular del polímero. Ejemplos de estructuras de poliacrilato alternativas que permitirán la resolubilización a valores de pH mayores o menores incluyen, si bien no se limitan a los mismos: Eudragit LE-100 de Evonik (poli((metacrilato de butilo)-co-(metacrilato de 2-dimetilaminoetilo)-co-(metacrilato de metilo)), MW de 47K, proporción de monómeros de 1:2:1 (BMA-DMAE MA-MA) y soluble en el

intervalo de pH de 1-5; Eudragit RL-100-55, poli((ácido metacrílico)-co-(acrilato de etilo)), MW de 320K, proporción de monómeros de 1:1 (MA-EA) que es soluble a un pH superior a 5,5; Eudragit L-100, poli((ácido metacrílico)-co-(acrilato de etilo)), MW de 125K, proporción de monómeros de 1:1 (MA-EA) que es soluble a un pH superior a 6; Eudragit S-100, poli((ácido metacrílico)-co-(acrilato de etilo)), MW de 125K, proporción de monómeros de 1:2 (MA-EA) que es soluble a un pH superior a 7,0. La dispersión de poliuretano Avalure UR-450 de Lubrizol (tripolímero PPG-17/IPDI/DMPA (Polipropilenglicol - diisocianato de isoforona - ácido 2,2-dimetilolpropiónico) es un ejemplo de un material adicional (aparte de los poliacrilatos citados previamente) que se puede usar como material polimérico sensible o reversible con el pH de la presente invención y que se solubiliza de nuevo en el intervalo de pH de 8-10. Además de exhibir las propiedades de solubilidad a un pH específico, las resinas Eudragit de Evonik tienden a tener inherentemente unos MVTR relativamente elevados y tienden a impartir algo de transmisividad del vapor de humedad a otros filmógenos con los que se mezclan. La resina LE-100 tiene un MVTR inherente de 350 g/m²/día; la RL-100-55 de 100 g/m²/día; la L-100 de 450 g/m²/día; y la S-100 una MVTR nominal de 250 g/m²/día.

Las polioxazolininas son generalmente materiales hidrófilos, solubles en agua. En la presente solicitud, la poli(2-etil-2-oxazolina) se describe como un polímero compatibilizante, o compatibilizador, que exhibe propiedades complementarias a las del polímero acrílico descrito previamente. La poli(2-etil-2-oxazolina) proporciona cierta hidrofiliidad, transmisión del vapor de agua e, incluso, reversibilidad con agua cuando se mezcla con filmógenos insolubles en agua tales como acrílicos y se usa en este contexto para todos esos efectos. Se ha demostrado que las polioxazolininas son útiles como promotores de la adhesión y modificadores de la viscosidad en aplicaciones similares. Asimismo, la poli(2-etil-2-oxazolina) no es higroscópica en comparación con otros polímeros solubles en agua comerciales que incluyen poli(alcohol vinílico) y poli(óxido de etileno) y, por tanto, la poli(2-etil-2-oxazolina) posee una estabilidad dimensional significativamente mayor en una atmósfera de ambiente húmedo en comparación con estos otros polímeros.

Dichas polioxazolininas cuando forman películas exhiben unas propiedades mecánicas muy deficientes por sí mismas y muestran sensibilidad a la humedad atmosférica. Véase, por ejemplo, el documento US 4547530. Las películas secadas de poli(2-etil-2-oxazolina) por sí mismas serían demasiado quebradizas a HR y temperaturas bajas como para ser útiles en la mayoría de las aplicaciones. De hecho el documento US 4547530 hace referencia a que la exposición continuada a condiciones o materiales acuosos tendería a erosionar las películas hechas completamente de poli(2-etil-2-oxazolina). A pesar de estos problemas mecánicos que limitan la utilidad de los polímeros de polioxazolina por sí mismos, dichos polímeros tienen muchas propiedades deseables tales como la hidrofiliidad cuando se mezclan o se alean con otros polímeros miscibles lo que sería ventajoso en muchos artículos sólidos tales como revestimientos. Por tanto, sería deseable preparar un revestimiento que contenga polímeros que exhiban unas buenas propiedades mecánicas y físicas junto con la polioxazolina para permitir o contribuir a un hinchamiento y una resolubilización adicionales con materiales acuosos en condiciones deseables o preferentes. Las polioxazolininas se han empleado previamente en pequeñas cantidades como aditivos en composiciones de polímeros esencialmente insolubles en agua solo para este efecto. Las polioxazolininas se han mezclado, por ejemplo, con poliolefinas en forma de mezclas insmiscibles que retienen cierta hidrofiliidad superficial añadida. Se han usado mezclas o aleaciones de polioxazolina y otros polímeros comiscibles como agentes antisuciedad o antiestáticos, para potenciar aún más las propiedades de rendimiento de la superficie, véase, por ejemplo los documentos 3 574 784 y Resúmenes de patentes de Japón, vol. 6, n.º 11, (C-88) (889), (JP-A-56 136 844) del 22 de enero de 1982.

Una realización adicional de la presente divulgación se refiere a una mezcla de revestimiento que incluye una polioxazolina (del tipo derivado de un polímero lineal obtenido mediante apertura del anillo de una 2-oxazolina y/o una 2-oxazina, específicamente poli(2-etil-2-oxazolina)) y la resina filmógena acrílica en masa o principal y los otros constituyentes del revestimiento (el material poliácido sensible al pH y cualquier espesante usado). Ejemplos de resinas poli(2-etil-2-oxazolina) disponibles en el mercado son Aquazol 200 y Aquazol 500 (Polysciences) con un MW de 200 kDa y 500 kDa, respectivamente. Ejemplos de polímeros que pueden ser útiles en este contexto y que forman mezclas miscibles con la poli(2-etil-2-oxazolina) en un amplio intervalo de proporciones incluyen ciertos copolímeros de estireno/acrilonitrilo; polímeros de estireno/acrilonitrilo modificados con caucho; resinas fenoxi y determinados copolímeros de estireno/ácido acrílico. Los polímeros que forman mezclas miscibles con la poli(2-etil-2-oxazolina) en un intervalo de proporciones más estrecho incluyen, por ejemplo, poli(cloruro de vinilideno); copolímeros de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo; y copolímeros de estireno/ácido acrílico que contienen pequeñas cantidades de ácido acrílico. En el presente contexto, la poli(2-etil-2-oxazolina) se puede considerar, además de un filmógeno, un agente compatibilizante, esto es, por sí mismo formaría un material filmógeno deficiente, pero se puede mezclar con los polímeros que tienen inherentemente una mala capacidad para mezclarse entre sí tales como los materiales poliácidos (sensibles al pH) descritos anteriormente y aumentar la miscibilidad de los mismos con el filmógeno de resina acrílica en masa.

En determinadas realizaciones preferentes, las composiciones de revestimiento pueden incluir además un espesante. Aunque tales espesantes se pueden añadir a las composiciones de revestimiento divulgadas en el presente documento, el tipo y cantidad ventajosos del espesante vendrán determinados por las propiedades deseadas tanto en las propiedades de aplicación como en las propiedades post-aplicación de la composición. Por ejemplo, se añade ventajosamente suficiente espesante que permita a la composición exhibir las propiedades visuales, mecánicas y de solubilidad previamente destacadas. De este modo, la composición completamente secada

resultante poseerá propiedades útiles y bien definidas de revestimiento o de formación de película. Al contrario, la cantidad de espesante en la composición se limita ventajosamente de modo que, si se desea, la composición se pueda aplicar con un pincel o se pueda pulverizar sobre la superficie de un mural pintado. De acuerdo con esto, la composición posee preferentemente una viscosidad de aproximadamente 60 Pa.s (60 000 cps) a aproximadamente 110 Pa.s (110 000 cps). Para los fines de la presente divulgación, todas las viscosidades se proporcionarán medidas en un viscosímetro Brookfield. Lo más preferente es que la viscosidad de la composición varíe entre 90 Pa.s (90 000 cps) y aproximadamente 110 Pa.s (110 000 cps).

Además de lo anterior, los espesantes usados en las diversas realizaciones de la presente divulgación deben poseer ventajosamente la capacidad de proporcionar el alto desarrollo de viscosidad requerido a bajas concentraciones sin decolorar la película resultante, no deben influir negativamente en la reversibilidad a un pH específico, pueden contribuir a elevar los valores de la transmisión del vapor de humedad en condiciones climáticas normales, no deben verse afectados negativamente por los pH de la lluvia ácida (4,2-4,4) o la lluvia "limpia" (5,6) y no deben causar un blanqueo (blanqueamiento) no deseado o una gelificación de la composición en dichas condiciones.

Aunque se puede usar cualquier espesante en cualquiera de las composiciones divulgadas en el presente documento, se emplean ventajosamente polímeros o copolímeros de ácido acrílico en las mismas. Preferentemente, tales polímeros o copolímeros de ácido acrílico poseerán una o más funcionalidades que pueden ser neutralizadas o esterificadas en presencia de una base. Tal neutralización o esterificación se completan preferentemente antes de la adición del espesante a la composición de revestimiento a fin de minimizar el impacto experimentado por la composición.

Acrysol TT-615 y Acrysol ASE-60, que son emulsiones de copolímeros acrílicos disponibles en Dow, son ejemplos de los espesantes preferentes descritos anteriormente. El espesante ASE-60 se puede describir como una emulsión hidrófobamente modificada hinchable en medio alcalino (HASE). El polímero acrílico contiene grupos ácido carboxílico que se diseñan para disolver o hinchar en condiciones básicas. Tal disolución o hinchamiento lleva a la composición a la viscosidad deseada. La neutralización completa normalmente se experimenta a aproximadamente pH 8 con la adición de hidróxido de amonio u otras bases orgánicas adecuadas en la presente invención. El espesante TT-615 es también una emulsión de polímeros acrílicos hidrófobamente modificada hinchable en medio alcalino en la que el polímero contiene una funcionalidad ácida que, tras la neutralización de pH 7 a 10, proporciona el espesamiento de la composición en la que está incorporada. Este segundo espesante es también útil en la formulación del revestimiento para la aplicación a superficies que tienen alto contenido de electrolitos. Ambos espesantes son ejemplos de polímeros o copolímeros HASE que pueden contribuir también al MVTR observado en la presente invención.

Preferentemente, el intervalo de filmógeno de resina acrílica es de aproximadamente un 30-60 % (siendo el más preferente de un 40-50 %); el del compatibilizante poli(2-etil-2-oxazolona) es de un 20-50 % (siendo el más preferente de un 30-50 %); y el del poliacrilato del 0,1-10,0 % (siendo el más preferente de un 4-7 %) y el del espesante en medio alcalino de un 0,1-2,0 % (siendo el más preferente de un 0,75-1,5 %) del peso total de la película. En estas proporciones relativas la reversibilidad de la película es fiel a la reversibilidad a un pH establecida por el fabricante para el poliacrilato específico usado. Por ejemplo, si el poliacrilato usado es la resina Eudragit S-100 de Evonik, una película que use su poliacrilato específico se disolverá a un pH de 7,0 o superior.

En realizaciones adicionales, es ventajoso aplicar múltiples capas de aplicación de revestimiento para adaptar la reversibilidad al pH de cada capa mediante la incorporación específica en cada capa un componente poliácido que se disolverá a valores de pH que se diferencian en al menos 0,5 unidades. Esto permite la eliminación selectiva de una capa de revestimiento de otra controlando cuidadosamente el pH de las soluciones transparentes aplicadas. Por tanto, se puede eliminar y/o sustituir una capa de revestimiento externa sin alterar las capas de revestimiento subyacentes.

Por ejemplo, en una realización particular, un método de recubrimiento o de revestimiento de un sustrato comprende un primer revestimiento que es capaz de solubilizarse de nuevo a un pH de 8,0 o superior. Encima de dicho primer revestimiento se aplica un segundo revestimiento que es capaz de solubilizarse de nuevo a un pH de aproximadamente 7,0. De acuerdo con esto, el revestimiento más externo es capaz de solubilizarse de nuevo a un pH diferente al del revestimiento subyacente. Esto hace que se pueda eliminar el revestimiento más externo del sustrato dejando al mismo tiempo el primer revestimiento en su lugar. Ningún revestimiento debería verse afectado por el contacto con la lluvia ácida (pH de 4,2-4,4) o con la lluvia "limpia" (pH de 5,6).

En determinadas circunstancias, por ejemplo, se recubre un mural pintado con el primer revestimiento capaz de solubilizarse de nuevo a un pH de 8,0 y un segundo revestimiento capaz de solubilizarse de nuevo a un pH de 7,0. En el mural se hacen pintadas con pintura, rotulador, aunque también se mancha con suciedad, esmog y otros contaminantes. Para limpiar el mural, el segundo revestimiento, que es capaz de solubilizarse de nuevo a un pH de 7,0, se elimina y también se eliminarán los materiales de las pintadas, la pintura, el rotulador, la suciedad, la esmog, etc. De acuerdo con esto, se prepara una solución acuosa que tiene un pH de aproximadamente 7,0 y se aplica al mural. El segundo revestimiento se solubiliza y se elimina, mientras que el primer revestimiento permanece sobre el mural. Después de eliminar el segundo revestimiento, se puede efectuar una nueva aplicación del segundo

revestimiento para permitir una limpieza futura de la superficie de la pintura mural. En otras realizaciones, una capa externa puede tener un pH que es superior al de una capa inferior adyacente.

5 Puede ser necesario en algunas circunstancias, por la diferencia entre el primer revestimiento y el segundo revestimiento de más de 0,5 unidades de pH y, por tanto, puede ser adecuado modificar una o ambas composiciones de modo que las composiciones se diferencien en 1,0 unidad de pH en el pH para la resolubilización. En realizaciones adicionales, se pueden aplicar tres o más revestimientos a un sustrato, lo que permite la eliminación de una primera y una segunda capa de un revestimiento mientras se deja un tercer revestimiento sobre el sustrato.

10 En determinadas realizaciones, las composiciones de revestimiento, si bien son ventajosamente incoloras o transparentes como revestimiento protector (tal como se determina en ausencia de agentes colorantes tales como pigmentos o tintes en las composiciones), se pueden usar, sin embargo, con buenos resultados como material de pintura/veladura o de restauración del color también, mediante la inclusión de pigmentos, tintes u otros materiales con efectos visuales en la composición.

15 Aunque los espesantes individuales funcionan bien en la presente invención, en formulaciones pigmentadas es preferente usar una combinación de dos espesantes, Acrysol TT-615 y Acrysol ASE-60 (emulsiones de copolímeros acrílicos disponibles en Rohm & Haas), presentes en una proporción de aproximadamente 1:1 en peso. Estos espesantes comprenden polímeros acrílicos que contienen grupos ácidos que son capaces de disolver o de hinchar en condiciones básicas. Se ha descubierto que esta combinación de espesantes, junto con el pigmento y el polímero acrílico, contribuye a proporcionar brillo óptimo, claridad (tal como se determina en ausencia de un pigmento u otro agente colorante) y capacidad de lavado de la película final. Otros espesantes menos preferentes pueden ser Acrysol RM-2020NPR, Tamol 165A y Tamol 731A de Dow.

20 Cualquier material que es compatible con los otros componentes del sistema y que mantiene el pH dentro del intervalo deseado puede servir como regulador del pH. Sin embargo, la volatilidad del regulador del pH influye en el tiempo requerido para la coalescencia de la película de aglutinante y para el secado de la pintura. Así pues, el uso de un regulador del pH que no tenga suficiente volatilidad puede producir un revestimiento que se seca demasiado despacio de modo que se inhibe la formación de una película continua. El regulador del pH más preferente para la preparación del revestimiento es hidróxido de amonio, aunque otras aminas orgánicas tales como etanolamina, dietanolamina, trietanolamina y aminas metilénicas o etilénicas como aminas primarias, secundarias y terciarias, etc., que son menos preferentes, pueden sustituir el ion hidróxido de amonio en la presente invención.

25 En determinadas realizaciones, para mejorar la fabricación de las composiciones de revestimiento transparentes descritas en el presente documento, se puede usar un desespumante. Un desespumante es el Nalco 2305 Antifoam (una mezcla de políglicol, polisiloxano, ésteres de políglicol, un disolvente parafínico y agua), fabricado por Nalco Chemical Company. Este desespumante se considera que funciona bien en las composiciones descritas en el presente documento cuando se usa en cantidades de hasta aproximadamente un 0,1 a un 2,0 % en peso del peso final de la película. Otros desespumantes preferentes pueden ser también: Tego 8030, o 805, Foammaster VL, BYK-024, Surfynol DF-75, o Foamstar A-34.

30 En otras realizaciones, se puede añadir un HALS (estabilizador a la luz de amina con impedimento estérico) a las composiciones de revestimiento transparentes para prolongar la vida de la película y contribuir a la protección de las pinturas acrílicas subyacentes. Tal tipo de estabilizador HALS debe ser miscible con los otros componentes del revestimiento una vez secado y no alterar ninguna de las propiedades de dicha película tal como un elevado MVTR, o unas elevadas transparencia o reversibilidad con agua de la película. El Tinuvin 123-DW de BASF es un ejemplo de tal material HALS que se predispersa en agua y se mezcla fácilmente con los otros ingredientes en la presente invención. El intervalo del material de BASF en la presente invención es de un 0,02-0,5 % de peso de película seca, aunque la concentración más preferente es del 0,05 % en peso del peso final de la película seca para conservar la transparencia en la presente invención. A niveles mayores de las películas Tinuvin 123-DW que incorporan este tipo de material HALS tenían un aspecto nublado o turbio.

35 Para mantener la vida útil de las composiciones, se pueden añadir uno o más conservantes. Los conservantes actúan como biocidas y fungicidas y se pueden añadir en cualquier cantidad eficaz, aunque un intervalo de concentración normal es de hasta aproximadamente un 5 % en peso. El uso de conservantes a niveles superiores a aproximadamente un 5 % en peso puede hacer que el revestimiento sea tóxico o inestable y puede, en cualquier caso, ser innecesario. Cualquier conservante convencional se puede utilizar en la invención siempre que tenga compatibilidad con los restantes componentes del revestimiento. Por ejemplo, los conservantes fabricados por Troy Chemical y vendidos con el nombre Troysan Polyphase (es decir, xileno, cumeno, trimetilbencenos, dipropilenglicol y dimetilsulfóxido) funcionan bien en las composiciones de la invención. Materiales adicionalmente preferentes pueden incluir: Nuosept 95 (una solución de oxazolidinas bicíclicas fabricada por HULS America Inc. de Piscataway, N.J.), ROZONE 2000 o ROCIMA 20 de Dow.

40 Para proteger las composiciones de revestimiento, tal como se ha descrito en diversas realizaciones, expuestas a muy bajas temperaturas, se puede usar un protector de congelación/descongelación. Un protector de

congelación/descongelación preferente es el propilenglicol, que es eficaz cuando se usa en cantidades de hasta aproximadamente un 10 % en peso, siendo el intervalo más preferente de aproximadamente un 1,5 % a aproximadamente un 3,0 % en peso.

- 5 Cuando pueden ser necesarias aplicaciones de baja temperatura (definida en el presente documento como de 4,4 °C a 12,7 °C (de 40 °F a 55 °F)), se puede usar hasta un 3,0 % en peso del peso de la película de un coalescente similar al éster de alcohol Texanol de Eastman. Dicho agente coalescente puede no ser necesario en la presente composición a mayores temperaturas de aplicación (superiores a 12,7 °C (55 °F)). La temperatura mínima de formación de película (MFFT) para la dispersión acrílica Rhoplex VSR-50 de Dow es nominalmente de 2 °C (35 °F). Sin embargo, según la experiencia de los presentes inventores, es necesario un adyuvante de coalescencia de una forma u otra hasta que la temperatura alcanza al menos 12,7 °C (55 °F). Por encima de esa temperatura la dispersión acrílica forma películas continuas con propiedades mecánicas útiles.

- 15 En determinadas realizaciones adicionales, puede ser ventajoso aplicar un revestimiento no eliminable a un sustrato antes de la adición de uno de los revestimientos descritos en las realizaciones del presente documento. La aplicación de tal revestimiento no eliminable, tal como un revestimiento transparente de poliuretano o similar, podría ser parte del sustrato o de la obra de arte, en cualquier caso. Después se pueden añadir ventajosamente revestimientos eliminables, tal como se describe en las realizaciones del presente documento, sobre tal revestimiento no eliminable, siempre que la obra de arte bajo tal revestimiento no eliminable esté protegida de los elementos por múltiples capas de material. Sin embargo, mediante la aplicación de un revestimiento eliminable sobre un revestimiento no eliminable, si en el sustrato hay pintadas o este está desgastado por los rayos UV u otros efectos, el revestimiento eliminable se puede eliminar y volver a aplicar si es apropiado, sin dañar la obra de arte subyacente o el revestimiento no eliminable.

- 25 Otros objetos, ventajas y características de las diversas realizaciones divulgadas serán evidentes para los expertos en la técnica tras examinar la descripción o se pueden aprender de la práctica de las realizaciones divulgadas en el presente documento. Asimismo, las realizaciones divulgadas en el presente documento incluyen todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferentes descritas en el presente documento.

30 Ejemplos

Los materiales, métodos y ejemplos presentados en el presente documento se pretende que sean ilustrativos, y no se debe interpretar que limitan el alcance o el contenido de la invención. A menos que se defina lo contrario, se pretende que todos los términos técnicos y científicos tengan los significados reconocidos en la técnica.

35 Ejemplo 1:

- Composición: Solución A: Se mezclan 250 ml de agua desionizada con un dispositivo de mezcla de tipo propulsor de alto torque (similar a un tipo de agitador Lightnin Series 10). A esto se añaden 35 g de resina Eudragit S-100 de Evonik, y 37,5 ml de una solución de NH₄OH 1 M y se agita hasta que se disuelve la resina.

Solución B: Se disuelven 250 g de Aquazol 200 de Polysciences en 2500 ml de agua desionizada (10 % p/v). La Solución B se añade a la Solución A y se mezclan con el agitador de alto torque durante 1 hora.

- 45 Solución C: Se mezclan 50 ml del espesante en medio alcalino Acrysol ASE-60 de Dow con 40 ml de una solución de NH₄OH 1 M y se agita con el agitador de alto torque hasta que se forma un gel uniforme y todo el ASE-60 se disuelve uniformemente (1 hora). A este gel se añade la mezcla de Solución A y Solución B y la mezcla se agita durante 1 hora con el agitador de alto torque. Se añade a la mezcla 1,0 l de dispersión de resina acrílica pura VSR-50 de Dow con agitación constante durante 4 horas hasta completar la mezcla. Se pueden añadir antiespumantes y biocidas adicionales en forma líquida en ese momento a los niveles apropiados. La mezcla de revestimiento en ese punto tendrá una viscosidad adecuada para ser aplicada con pincel; se puede efectuar la adición de agua desionizada (0-20 % v/v) en ese punto a fin de ajustar la viscosidad final y hacer compatible la mezcla para aplicación por pulverización. Asimismo, el revestimiento debe cumplir como mínimo los requerimientos actualmente más estrictos y exhibirá una emisión de VOC de aproximadamente 50 g/l o inferior.

- 55 En esta composición la resina S-100 de Evonik representa aproximadamente el 5 % del peso final total de la película seca. A una concentración del S-100 del 5 % en la película final, se midió el MVTR a través de este material y era de 88 g/m²/día a través de un espesor de película de 10 micrómetros de la película seca en un gradiente de HR de 100 %-22 % de HR a 12,7 °C (55 °F). Se obtuvieron también los valores del MVTR de 99 y 70 g/m²/día para unos porcentajes en peso de S-100 en la película final del 10 % y el 0 %, respectivamente. Normalmente, esta composición puede tardar 4-8 horas para estar seca al tacto después de la aplicación; 24 horas para alcanzar las propiedades mecánicas óptimas de la película (cuando se aplica por encima de 12,7 °C (55 °F)). Por debajo de 12,7 °C (55 °F) se forman películas deficientes sin la ayuda de un agente coalescente.

- 65 Se puede añadir el éster de alcohol Texanol de Eastman en una cantidad del 3 % del peso final de la película seca si la temperatura de aplicación cae por debajo de 55 °C (en el ejemplo presente esto sería igual a 150 ml del agente

coalescente en la mezcla final añadido antes de la aplicación y mezclado bien en la solución de revestimiento). Las películas secas que contienen S-100 en un nivel de peso del 5 % de la película exhibían un módulo de Young de esencialmente 1 MPa con y sin el Texanol añadido al nivel del 3 %. El alargamiento a la rotura era muy similar con y sin el Texanol en la película del 5 % (67 % sin, 63 % con). Como comparación, el módulo de Young promedio de Golden Acrylic Colors, como ejemplo de pinturas acrílicas de artista (Golden Acrylic Heavy Bodied Tube Colors) era de 2,63 MPa y el alargamiento a la rotura era del 56 %.

La composición de revestimiento se aplicó con un pincel a la superficie de pinturas acrílicas GAC Acrylic Heavy Bodied previamente envejecidas (4 meses), se dejó secar y se encontró que era reversible (se solubilizaba de nuevo) después de 1 semana sin efecto aparente sobre las pinturas subyacentes con una aplicación de 30 segundos de una solución de citrato de trietanolamina al 0,5 % p/v a un pH de 8,0 aplicada con un disco de algodón.

Ejemplo 2:

Composición: Solución A: Se mezclan 250 ml de agua desionizada con un dispositivo de mezcla de tipo propulsor de alto torque (similar a un tipo de agitador Lightnin Series 10). A esto se añaden 35 g de resina Eudragit RL-100-55 de Evonik, y 37,5 ml de una solución de NH₄OH 1 M y se agita hasta que se disuelve la resina.

Solución B: Se disuelven 250 g de Aquazol A-200 en 2500 ml de agua desionizada (10 % p/v). La Solución B se añade a la Solución A y se mezclan con el agitador de alto torque durante 1 hora.

Solución C: Se mezclan 50 ml del espesante en medio alcalino Acrysol ASE-60 de Dow con 40 ml de una solución de NH₄OH 1 M y se agita con el agitador de alto torque hasta que se forma un gel uniforme y todo el ASE-60 se disuelve uniformemente (1 hora). A este gel se añade la mezcla de Solución A y Solución B y la mezcla se agita durante 1 hora con el agitador de alto torque. Se añade a la mezcla 1,0 l de dispersión de resina acrílica pura VSR-50 de Dow con agitación constante durante 4 horas hasta completar la mezcla. Se pueden añadir antiespumantes y biocidas adicionales en forma líquida en ese momento a los niveles apropiados. La mezcla de revestimiento en ese punto tendrá una viscosidad adecuada para ser aplicada con pincel; se puede efectuar la adición de agua desionizada (0-20 % v/v) en ese punto a fin de ajustar la viscosidad final y hacer compatible la mezcla para aplicación por pulverización.

En esta composición la resina Eudragit RL-100-55 representa aproximadamente el 5 % del peso final total de la película seca. A una concentración del RL-100-55 del 5 % en la película final, se midió el MVTR a través de este material y era de 95 g/m²/día a través de un espesor de película de 10 micrómetros de la película seca en un gradiente de HR de 100 %-22 % de HR a 12,7 °C (55 °F). Se obtuvieron también los valores del MVTR de 110 y 70 g/m²/día para unos porcentajes en peso de Eudragit RL-100-55 en la película final del 10 y el 0 %, respectivamente. Normalmente, esta composición puede tardar 4-8 horas para estar seca al tacto después de la aplicación; 24 horas para alcanzar las propiedades mecánicas óptimas de la película (cuando se aplica por encima de 12,7 °C (55 °F)). Por debajo de 12,7 °C (55 °F) se forman películas deficientes sin la ayuda de un agente coalescente.

Se puede añadir el éster de alcohol Texanol de Eastman en una cantidad del 3 % del peso final de la película seca si la temperatura de aplicación cae por debajo de 12,7 °C (55 °F) (en el ejemplo presente esto sería igual a 150 ml del agente coalescente en la mezcla final añadido antes de la aplicación y mezclado bien en la solución de revestimiento). Las películas secas que contienen RL-100-55 en un nivel de peso del 5 % de la película exhibían un módulo de Young de esencialmente 1 MPa con y sin el Texanol añadido al nivel del 3 % p/p. El alargamiento a la rotura era muy similar con y sin el Texanol en la película del 5 % (70 % sin, 68 % con). Como comparación, el módulo de Young promedio de Golden Acrylic Colors, como ejemplo de pinturas acrílicas de artista (Golden Acrylic Heavy Bodied Tube Colors) era de 2,63 MPa y el valor promedio del alargamiento a la rotura era del 56 %. La composición de revestimiento se aplicó con un pincel a la superficie de pinturas acrílicas GAC Acrylic Heavy Bodied previamente envejecidas (4 meses), se dejó secar y se encontró que era reversible (se solubilizaba de nuevo) después de 1 semana sin efecto aparente sobre las pinturas subyacentes con una aplicación de 30 segundos de una solución de dihidrogenofosfato de potasio al 0,5 % p/v a un pH de 7,0 aplicada con un disco de algodón.

Ejemplo 3:

Se usan las composiciones descritas en el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 como tal o con una ligera modificación de la siguiente manera en concierto entre sí para usar también la naturaleza reversible con el pH de estos revestimientos. Si se aplica una capa del revestimiento descrito en el Ejemplo 1 con un espesor de 10-20 micrómetros a una superficie de la pintura mural y se deja secar durante 24 horas, el revestimiento descrito en el Ejemplo 2 se puede ajustar a un pH de 6,5 añadiendo un material neutralizante (ácido) al mismo para ayudar a ajustar el pH a ese nivel. El material neutralizante preferente puede ser un ácido orgánico tal como ácido acético o ácido fórmico y se añade en forma diluida (concentración de 1 M) a la solución de revestimiento.

Ajustando el pH a 6,5, el revestimiento descrito en el Ejemplo 2 se puede aplicar con un pincel o mediante aplicación por pulverización sobre el material del revestimiento inicial del Ejemplo 1 sin alterarlo. Este revestimiento con pH

modificado todavía se puede solubilizar de nuevo a un pH de 6-6,5 sin un efecto sustancial sobre la composición del Ejemplo 1. El uso de un ácido orgánico volátil ayuda a mantener la formación de la película y las propiedades mecánicas de la película en el material de revestimiento del Ejemplo 2. El revestimiento del Ejemplo 2 con pH modificado se puede eliminar del Ejemplo 1 (y de la pintura subyacente) con una solución de dihidrogenofosfato de potasio al 0,5 % p/v a un pH de 6,5 aplicada con un disco de algodón.

Usado en concierto de esta manera, el material de revestimiento del Ejemplo 2 es un revestimiento sacrificable que se puede eliminar o renovar según sea necesario sin tener que eliminar el Ejemplo 1 o someter la pintura acrílica subyacente a un contacto directo con la solución de limpieza o resolubilización.

Ejemplo 4:

La aplicación "multicapa" de revestimientos puede incluir también capas de un revestimiento no reversible con el pH. Un ejemplo de tal disposición puede ser la aplicación directa de un revestimiento de resina VSR-50/ASE-60 directamente sobre la superficie de la pintura mural.

Se mezclan 20 ml del espesante en medio alcalino Acrysol ASE-60 de Dow con 40 ml de una solución de NH₄OH 1 M y se agita con el agitador de alto torque hasta que se forma un gel uniforme y todo el ASE-60 se disuelve uniformemente (1 hora). Se añaden a la mezcla 1,4 l de dispersión de resina acrílica pura VSR-50 de Dow con agitación constante durante 4 horas hasta completar la mezcla. Se pueden añadir antiespumantes y biocidas adicionales en forma líquida en ese momento a los niveles apropiados. La mezcla de revestimiento en ese punto tendrá una viscosidad adecuada para ser aplicada con pincel; se puede efectuar la adición de agua desionizada (0-30 % v/v) en ese punto a fin de ajustar la viscosidad final y hacer compatible la mezcla para la aplicación por pulverización. Este material de revestimiento se puede aplicar directamente sobre la superficie de la pintura mural y se deja secar completamente. Este revestimiento no será un revestimiento reversible y debe ser considerado una adición permanente a la superficie de la pintura mural.

Un revestimiento posterior o adicional de las composiciones del Ejemplo 1 o el Ejemplo 2 se aplica con un pincel o un pulverizador sobre este como revestimiento adicional que será reversible con el pH a 8,0 o 7,0, respectivamente, con la solución tamponada apropiadamente con citrato sin efecto sobre el revestimiento de VSR-50/ASE-60 subyacente o las propias pinturas murales.

Ejemplo 5:

En una realización similar, un material de revestimiento basado en disolventes (VOC permitidos y con un MVTR próximo al de las propias pinturas), preferentemente soluble en un disolvente de tipo hidrocarburo alifático (por ejemplo, barniz MSA de Golden Acrylic Colors) se puede aplicar en primer lugar como una adición más o menos permanente a la superficie de la pintura mural, se deja secar completamente y después cubrirlo con el material de revestimiento del Ejemplo 1 o del Ejemplo 2 para proporcionar un revestimiento reversible con agua para la superficie de la pintura.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

- 5 • un medio acuoso,
 • una base volátil,
 • un polímero filmógeno acrílico en dispersión acuosa,
 • una polioxazolina,
10 • un material poliácido, en la que el material poliácido es una resina acrílica que comprende al menos un resto de vinilo o vinilideno que tiene un grupo ácido carboxílico capaz de formar sales y en la que el material poliácido tiene una miscibilidad limitada con el polímero filmógeno acrílico, y
 • un espesante hinchable en medio alcalino,

15 pudiendo dicha composición ser aplicada a un sustrato usando medios acuosos y ser eliminada de ese mismo sustrato usando medios acuosos a un pH superior a 7,0.

2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende uno o más de los siguientes: un estabilizador de UV, un material coalescente, un agente desespumante, un agente antimicrobiano, un colorante, un agente para proteger de las variaciones de temperatura y un agente deslustrador.

20 3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que dicho polímero filmógeno acrílico se selecciona entre el grupo que consiste en: emulsiones de acrílico, emulsiones de estireno/acrílico y combinaciones de las mismas.

25 4. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que la polioxazolina es la poli(2-etil-2-oxazolina).

5. Un método de revestimiento de un sustrato con una composición eliminable que comprende:

- 30 a. revestir dicho sustrato con una composición definida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, y
 b. dejar secar dicha composición.

35 6. El método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dicho revestimiento se aplica como una primera capa de una primera composición, comprendiendo adicionalmente dicho método:

- 40 c. aplicar una segunda capa de una segunda composición que comprende: agua, una base volátil, un polímero filmógeno acrílico tal como se define en la reivindicación 1 o 3, una polioxazolina tal como se define en la reivindicación 4, un material poliácido tal como se define en la reivindicación 1, y un espesante hinchable en medio alcalino,
 d. en el que dichas primera y segunda composiciones pueden ser solubilizadas de nuevo a un pH diferente.

45 7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicho primer revestimiento puede ser solubilizado de nuevo a un pH de aproximadamente 1,0 unidad más que el de dicho segundo revestimiento adyacente en un medio acuoso.

50 8. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicho primer revestimiento puede ser solubilizado de nuevo a un pH de aproximadamente 8,0 o superior y en el que dicho segundo revestimiento puede ser solubilizado de nuevo a un pH de aproximadamente 7,0 en un medio acuoso.

9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6-8, que comprende adicionalmente aplicar al sustrato un revestimiento no reversible con el pH, antes de la aplicación de la primera capa de dicha primera composición.

55 10. El método de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende aplicar tres o más capas que pueden ser solubilizadas de nuevo individualmente, con la condición de que cada capa adyacente se solubiliza de nuevo a un pH de aproximadamente 1,0 unidad más que el de la capa adyacente.

60 11. Un sustrato revestido, obtenible mediante un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5-10.