

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 841 978**

51 Int. Cl.:

**C09D 171/02** (2006.01)

**C08G 65/332** (2006.01)

**C09D 163/00** (2006.01)

**C07C 69/716** (2006.01)

**C07C 69/78** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2012 E 16202342 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2020 EP 3178891**

54 Título: **Éter-ésteres de glicol con nivel bajo o cero de VOC como agentes de coalescencia para dispersiones poliméricas acuosas**

30 Prioridad:

**08.04.2011 US 201161473243 P**

**01.07.2011 US 201161503647 P**

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

**12.07.2021**

73 Titular/es:

**ROHM AND HAAS COMPANY (50.0%)  
100 Independence Mall West  
Philadelphia, Pennsylvania 19106-2399, US y  
DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (50.0%)**

72 Inventor/es:

**ADAMSON, LINDA A.;  
ITTNER, SARAH E.;  
BECKER, MICHAEL C.;  
TEPE, THOMAS R.;  
DONATE, FELIPE A.;  
WACHOWICZ, REBECCA J. y  
FASANO, DAVID MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

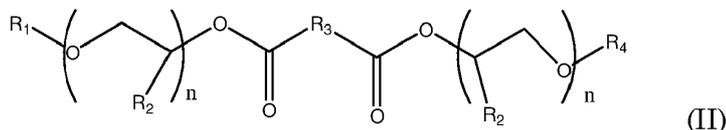
**ES 2 841 978 T3**

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

Éter-ésteres de glicol con nivel bajo o cero de VOC como agentes de coalescencia para dispersiones poliméricas acuosas

5 Esta invención se refiere a composiciones de éter-ésteres de glicol con nivel bajo y cero de VOC adecuadas para uso como agentes de coalescencia para dispersiones poliméricas acuosas. Esta invención se refiere en particular a agentes de coalescencia de éter-ésteres de glicol de Fórmula (II)



10 en donde R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> son, independientemente, grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, fenilo o bencilo, R<sub>2</sub> es bien hidrógeno o metilo, R<sub>3</sub> es una cadena de carbonos que incluye 1-2 átomos de carbono, y n = 1-4; que tiene un punto de ebullición mayor que 450°C a 760 mm Hg, composiciones que incluyen una dispersión polimérica acuosas y los agentes de coalescencia con cero VOC de la invención, y un método para formar un revestimiento.

15 Los agentes de coalescencia se añaden de forma típica a composiciones tales como, por ejemplo, dispersiones poliméricas acuosas y pinturas al agua que incluyen dispersiones acuosas de polímeros para facilitar la formación de una película polimérica continua, o aglutinante, cuando el agua se evapora de la composición. Sin la adición de agentes de coalescencia, las dispersiones poliméricas pueden no actuar como aglutinantes eficaces para pigmentos en la pintura y la adhesión al sustrato puede verse comprometida. Durante muchos años, estos auxiliares de coalescencia han sido disolventes relativamente volátiles tales como monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol.

20 Las emisiones de Compuestos Orgánicos Volátiles (VOC) contribuyen a la creación de ozono, un constituyente principal del smog. En los Estados Unidos, las regulaciones acerca de VOC establecidas por la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA) y de aplicación a nivel estatal imponen una concentración máxima de disolventes volátiles en pinturas, disolventes de limpieza y otros productos. En Europa, los límites de VOC están definidos por la Directiva Europea relativa a Disolventes para Pinturas Decorativas 2004/42/EC. Las regulaciones sobre VOC son cada vez más estrictas y han afectado el uso de los agentes de coalescencia disponibles.

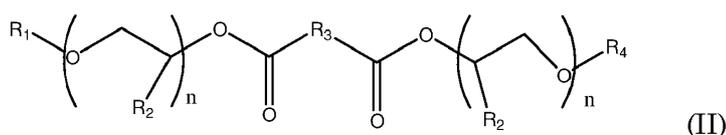
25 La presente invención sirve para proporcionar determinados éter-ésteres y composiciones de bajo o nulo nivel de VOC incluyendo éter-ésteres de glicol que son particularmente adecuadas para su uso en composiciones que incluyen dispersiones poliméricas acuosas tales como, por ejemplo, revestimientos decorativos y protectores para diversos sustratos.

30 La patente de Estados Unidos número 4.489.188 describe composiciones de revestimiento que incluyen polímeros de látex y 5 a 50 partes en peso de determinados disolventes de éter-éster por 100 partes de polímero. Los agentes de coalescencia de éter-éster de glicol de la presente invención no se describen.

35 La solicitud de patente de Estados Unidos número 20090198002A1 describe composiciones de agentes de coalescencia para composiciones de revestimiento acuosas que incluyen mezclas de ésteres dibásicos tales como éter-ésteres de bis-glicol de diácidos C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> específicamente, ácidos succínico, glutárico y adípico, con temperaturas de ebullición máximas de hasta 450°C. Los agentes de coalescencia de éter-éster de glicol de la presente invención no se describen.

Continúa existiendo una necesidad de agentes de coalescencia con bajo o nulo nivel de VOC para dispersiones poliméricas acuosas.

40 Se proporciona un agente de coalescencia de éter-ésteres de glicol seleccionado del grupo de composiciones de Fórmula (II)

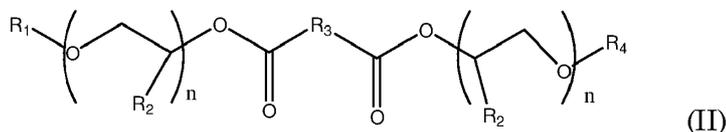


en donde R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> son, independientemente, grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, fenilo o bencilo, R<sub>2</sub> es bien hidrógeno o metilo, R<sub>3</sub> es una cadena de carbonos que comprende 3-4 átomos de carbono, y n = 1-4; y mezclas de los mismos; en donde el punto de ebullición del agente de coalescencia es mayor que 450°C a 760 mm Hg.

45 Se proporciona una composición de revestimiento acuosas que comprende una dispersión polimérica acuosas y de 0,1 % a 40 % en peso, basado en el peso de sólidos de la dispersión polimérica acuosas, de dicho agente de coalescencia de éter-éster de glicol de la presente invención.

Se proporciona un método para formar un revestimiento que comprende (a) formar dicha composición de revestimiento acuosa del cuarto aspecto de la presente invención; (b) aplicar dicha composición de revestimiento acuosa a un sustrato; y (c) secar, o dejar secar, dicha composición de revestimiento acuosa.

5 La invención se refiere a un agente de coalescencia de éter-ésteres de glicol seleccionado del grupo de composiciones de Fórmula (II)



en donde R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> son, independientemente, grupos alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>, fenilo o bencilo, R<sub>2</sub> es bien hidrógeno o metilo, R<sub>3</sub> es una cadena de carbonos que incluye 3-4 átomos de carbono, y n = 1-4; y mezclas de los mismos; en donde el punto de ebullición del agente de coalescencia es mayor que 450°C a 760 mm Hg.

10 En cada caso en este documento R<sub>3</sub> es una cadena de carbonos que incluye cierto número de átomos e carbono; la cadena puede estar, por ejemplo, saturada, insaturada, sustituida, parte de una estructura de anillo o combinaciones de las mismas. Los átomos de carbono en la cadena pueden llevar grupos sustituyentes tales como, por ejemplo, -OH, -Cl, =O, -NH<sub>2</sub>, y similares.

15 Por "composición de agente de coalescencia" se hace referencia a una composición que facilita la formación de película de una dispersión polimérica acuosa, en particular, una composición de revestimiento acuosa que incluye una dispersión de polímero en un medio acuoso tal como, por ejemplo, un polímero preparado por técnicas de polimerización en emulsión. Una indicación de la facilitación de la formación de película es que la temperatura de formación de película mínima ("MFFT") de la composición que incluye la dispersión polimérica acuosa se reduzca de forma medible mediante la adición del agente de coalescencia.

20 Los éter-ésteres de glicol de la presente invención son ésteres de ácidos monocarboxílicos o ácidos dicarboxílicos y glicol éteres, los últimos obtenidos haciendo reaccionar alcoholes o fenol con óxido de etileno u óxido de propileno. Cualquiera de los métodos de síntesis conocidos por los expertos en la técnica puede usarse para preparar los ésteres antes citados. Por ejemplo, pueden calentarse cantidades estequiométricas del éter de glicol y el ácido carboxílico deseado en presencia de una cantidad catalítica de un ácido fuerte, tal como, por ejemplo, ácido sulfúrico concentrado y ácido p-toluenosulfónico y un disolvente tal como, por ejemplo, heptano, y eliminar el agua azeotrópicamente para proporcionar el producto deseado. Otro método de preparación emplea el monocloruro (o dicloruro) del ácido en lugar del ácido carboxílico como reaccionante. En este caso, se emite el cloruro de hidrógeno gas en lugar de agua durante la reacción del cloruro de ácido con el éter de glicol. El cloruro de hidrógeno puede ser atrapado usando un depurador de agua. Aun otro método de preparación implica la transesterificación de un alquil éster sencillo del ácido deseado con un éter de glicol en presencia de un catalizador de titanio tal como titanato de tetraisopropilo. Aun otro método de esterificación usa el anhídrido de ácido como reaccionante en combinación con la eliminación azeotrópica de agua. Este método está destinado a producir diésteres. Los éter ésteres de glicol obtenidos por cualquiera de los métodos antes citados puede purificarse por destilación ultrarrápida usando alto vacío.

35 Los requerimientos estructurales de los éter-ésteres de glicol del disolvente de limpieza y película de pintura para resinas que llevan disolvente y revestimientos de la invención se han establecido en la Fórmula II. Los éter ésteres de glicol son típicamente líquidos en el intervalo de temperatura de 0 - 25°C para facilitar su uso como diluyentes y disolventes de limpieza. Estos productos son deseablemente menos de un 10 % volátiles por el Método 24, preferiblemente menos de un 5 % volátiles y, lo más preferiblemente, menos de un 1 % volátiles para ser útiles como auxiliares de coalescencia con bajo nivel de VOC en los Estados Unidos. Para que sean clasificados como exentos de VOC en la Unión Europea, los disolventes deben ebullicir por encima de 250°C y preferiblemente por encima de 280°C.

45 Los biséter-ésteres de glicol descritos en la Fórmula 2 se prepararon a partir de ácido malónico, ácido succínico y anhídrido maleico. Éteres de glicol usados en estas preparaciones fueron n-hexil éter de etilenglicol, n-hexil éter de trietilenglicol, 2-etilhexil éter de dipropilenglicol, n-hexil éter de dietilenglicol, fenil éter de dietilenglicol, n-butyl éter de dietilenglicol, fenil éter de dipropilenglicol, n-pentil éter de dipropilenglicol, metil éter de dipropilenglicol, metil éter de tripropilenglicol, n-butyl éter de dipropilenglicol, n-propil éter de dipropilenglicol, n-propil éter de tripropilenglicol, n-butyl éter de propilenglicol, n-butyl éter de tripropilenglicol, n-butyl éter de trietilenglicol, metil éter de propilenglicol, n-pentil éter de trietilenglicol, y n-pentil éter de etilenglicol. Se usaron fenil éter de etilenglicol y fenil éter de propilenglicol para preparar benzoatos y succinatos pero los éter ésteres de glicol resultantes fueron sólidos que fundieron en el intervalo de 50 - 100°C lo cual limita su utilidad como agentes de coalescencia.

50 La composición de revestimiento acuosa de la presente invención incluye una dispersión polimérica acuosa y de 0,1 % a 40 % en peso, basado en el peso de sólidos en la dispersión polimérica acuosa, del agente de coalescencia de la presente invención. En una realización cuando la MFFT de la dispersión polimérica acuosa varía de -5°C a 100°C, se puede usar de 0,1 % a 30 % de agente de coalescencia, en peso basado en el peso de sólidos de la dispersión polimérica acuosa. De forma alternativa, cuando la MFFT de la dispersión polimérica acuosa varía de -20°C a 30°C, se puede usar de 0,1 % a 5 % en peso de agente de coalescencia, basado en el peso de sólidos de la dispersión

polimérica acuosa. Las MFFT de las dispersiones poliméricas acuosas en la presente memoria son las medidas usando la norma ASTM D 2354 y una varilla de MFFT de 5 milésimas de pulgada. Los valores de MFFT son indicativos del grado de eficiencia de un agente de coalescencia para una dispersión polimérica acuosa dada; es deseable conseguir una MFFT lo menor posible con la cantidad más baja de agente de coalescencia. La dispersión polimérica acuosa puede ser una dispersión de un polímero, oligómero o prepolímero en un medio acuoso. En algunas realizaciones, la dispersión polimérica acuosa puede ser reactiva antes, durante o después de la formación de la película. Por "medio acuoso" se quiere decir en la presente memoria un medio que incluye al menos 50 % en peso basado en el peso del medio, de agua. Dispersiones poliméricas acuosas típicas son dispersiones acuosas de epóxidos, uretanos, polioles acrílicos, poliésteres e híbridos de estos y otros compuestos químicos; y polímeros en emulsión.

En algunas realizaciones, las dispersiones poliméricas acuosas son parte de sistemas reactivos. Por ejemplo, en un sistema 2k tal como un sistema de dispersión de epoxi el agente de coalescencia puede añadirse bien al componente que incluye la dispersión de epoxi o, como alternativa, al componente agente de curado o dividirse entre ambos componentes del sistema.

El polímero en emulsión, una dispersión acuosa de polímero formada por técnicas de polimerización en emulsión, incluye al menos un monómero etilénicamente insaturado copolimerizado por adición tal como, por ejemplo, estireno o estirenos sustituidos; vinil tolueno; butadieno; (met)acrilonitrilo; un monómero de éster (met)acrílico tal como, por ejemplo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y (met)acrilatos con funcionalidad ureido; acetato de vinilo u otros ésteres de vinilo; monómeros de vinilo tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y N-vinil pirrolidona. El uso del término "(met)" seguido por otro término tal como (met)acrilato, tal como se usa a lo largo de la descripción, se refiere tanto a acrilatos como a metacrilatos.

En determinadas realizaciones, el polímero en emulsión incluye de 0 % a 6 %, o de forma alternativa, de 0 % a 3 % en peso o de 0 % a 1 %, en peso basado en el peso del polímero, de un monómero multi-etilénicamente insaturado copolimerizado. Es importante seleccionar el nivel de monómero multi-etilénicamente insaturado de modo que no interfiera materialmente con la formación y la integridad de la película. Monómeros multi-etilénicamente insaturados incluyen, por ejemplo, (met)acrilato de alilo, ftalato de dialilo, di(met)acrilato de 1,4-butilenglicol, di(met)acrilato de 1,2-etilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol y divinil benceno.

El polímero en emulsión incluye de 0 % a 15 %, preferiblemente de 0,5 % a 5 %, de un monómero de ácido monoetilénicamente insaturado copolimerizado, basado en el peso del polímero. Monómeros de ácidos incluyen monómeros de ácido carboxílico tales como, por ejemplo, ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico, itaconato de monometilo, fumarato de monometilo, fumarato de monobutilo, anhídrido maleico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, ácido vinil sulfónico, ácido estireno sulfónico, ácido 1-aliloxi-2-hidroxipropano sulfónico, ácido alquil alil sulfosuccínico, (met)acrilato de sulfoetilo, (met)acrilatos de fosfoalquilo tales como (met)acrilato de fosfoetilo, (met)acrilato de fosfopropilo y (met)acrilato de fosfobutilo, crotonatos de fosfoalquilo, maleatos de fosfoalquilo, fumaratos de fosfoalquilo, (met)acrilatos de fosfodialquilo, crotonatos de fosfodialquilo y fosfato de alilo.

El polímero en emulsión acuosa se forma típicamente por un proceso de polimerización por adición polimerización en emulsión como se conoce en la técnica. Pueden usarse tensioactivos convencionales y mezclas que incluyen, por ejemplo, emulsionantes aniónicos y/o no iónicos tales como, por ejemplo, alquil sulfatos de metales alcalinos o de amonio, ácidos alquil sulfónicos, ácidos grasos y alquil fenoles oxietilados, y mezclas de los mismos. Pueden usarse tensioactivos polimerizables que incluyen al menos una unión carbono-carbono etilénicamente insaturada que pueden sufrir polimerización por adición por radicales libres. La cantidad de tensioactivo usada es normalmente 0,1 % a 6 % en peso, basado en el peso de monómero total. Pueden usarse procesos de inicio térmicos o redox. Pueden usarse iniciadores de radicales libres convencionales tales como, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de t-amilo, persulfatos de amonio y/o alcalinos, de forma típica a un nivel de 0,01 % a 3,0 % en peso, basado en el peso de monómero total. Sistemas Redox que usan los mismos iniciadores acoplados con un reductor adecuado tal como, por ejemplo, sufoxilato formaldehído de sodio, hidrosulfito de sodio, ácido isoascórbico, hidroxilamina sulfato y bisulfito de sodio pueden usarse a niveles similares, opcionalmente en combinación con iones metálicos tales como, por ejemplo, hierro y cobre, que incluyen opcionalmente además agentes complejantes para el metal. Pueden usarse agentes de transferencia de cadena tales como mercaptanos para reducir el peso molecular del polímero. La mezcla de monómeros puede añadirse pura o como una emulsión en agua. La mezcla de monómero puede añadirse en una única adición o en más adiciones o de forma continua durante el período de reacción usando una composición uniforme o variable. Pueden añadirse ingredientes adicionales tales como, por ejemplo, iniciadores de radicales libres, oxidantes, agentes reductores, agentes de transferencia de cadena, neutralizadores, tensioactivos y dispersantes antes de, durante, o después de la adición del monómero. Pueden emplearse, por ejemplo, procesos que proporcionan distribuciones de tamaño de partícula polimodales tales como los que se describen en las patentes de Estados Unidos números 4.384.056 y 4.539.361. El polímero en emulsión puede formarse en un proceso de polimerización en emulsión multifase como es bien conocido en la técnica. También está contemplado que el polímero en emulsión se forme en dos o más fases, diferenciándose las fases en el peso molecular. También está contemplada la mezcla de dos polímeros en emulsión diferentes.

El diámetro medio de partículas de las partículas de polímero en emulsión varía de forma típica de 40 nm a 1000 nm, preferiblemente de 40 nm a 300 nm. Diámetros de partícula en la presente memoria son los medidos por dispersión de luz dinámica en un analizador de tamaño de partículas Brookhaven BI-90 Plus.

5 La composición de revestimiento acuosa de la invención se prepara por técnicas que son bien conocidas en la técnica de los revestimientos. Primero, se dispersan bien el pigmento(s), si los hay, en un medio acuoso bajo alto cizallamiento tal como el que se proporciona por el mezclador COWLES™ o se usan sus colorante(s) predispersados o mezclas de los mismos. A continuación, el polímero en emulsión se añade bajo una agitación de bajo cizallamiento junto con la composición de agente de coalescencia y otros auxiliares de revestimiento según se desee. La composición de revestimiento acuosa puede incluir, además de la dispersión polimérica acuosa y  
10 pigmento(s) opcional(es), auxiliares de revestimiento convencionales tales como, por ejemplo, diluyentes, emulsionantes, agentes de coalescencia diferentes de la composición de agente de coalescencia de la presente invención, plastificantes, anticongelantes, agentes de curado, tampones, neutralizadores, espesantes, modificadores de la reología, humectantes, agentes mojanter, biocidas, plastificantes, agentes antiespumantes, absorbedores de radiación UV, abrillantadores fluorescentes, estabilizadores de luz y calor, biocidas, agentes quelantes, dispersantes,  
15 colorantes, ceras y repelentes de agua.

Ejemplos de pigmentos y diluyentes adecuados incluyen dióxido de titanio tal como anatasa y dióxido de titanio rutilo; óxido de zinc; óxido de antimonio; óxido de hierro; silicato de magnesio; carbonato de calcio; pigmentos coloreados orgánicos e inorgánicos; aluminosilicatos; sílice; diversas arcillas tales como caolín y arcilla deslaminada; y óxido de plomo. Está contemplado que la composición de revestimiento acuosa pueda contener también partículas  
20 poliméricas opacas, tales como, por ejemplo, Polímeros Ropaque™ Opaque (Dow Chemical Co.). También están contempladas partículas de pigmento opacificador encapsuladas o parcialmente encapsuladas; y polímeros o emulsiones de polímeros que adsorben o se unen a la superficie de pigmentos tales como dióxido de titanio; y pigmentos huecos, incluyendo pigmentos que tienen uno o más huecos.

El dióxido de titanio es el principal pigmento usado para conseguir ocultación en pinturas arquitectónicas. Este pigmento es costoso y escasea. Un modo de conseguir ocultación disminuyendo al mismo tiempo la cantidad de TiO<sub>2</sub> es incluir polímeros en emulsión multifase que añaden opacidad a la película de pintura, comúnmente conocidos como "polímeros opacos". Estos polímeros son partículas poliméricas rellenas de agua (en su mayoría estireno) con una elevada Tg. Estas partículas se llenan con aire durante la formación de la película y dispersan la luz creando opacidad. De forma típica, una composición de revestimiento acuosa que incluye un polímero opaco  
30 también incluirá una dispersión polimérica acuosa; de forma deseable, un agente de coalescencia facilitará la formación de película de la dispersión polimérica acuosa, pero no causará el colapso del polímero opaco. Sin embargo, algunos agentes de coalescencia atacan al polímero opaco provocando que las partículas colapsen, lo cual da lugar a menos dispersión de la luz y una opacidad disminuida. TEXANOL™, por ejemplo, ataca los polímeros opacos cuando se usa a un 15 % en peso en sólidos de resina mientras que el plastificante con bajo nivel de VOC OPTIFILM™ 400 ataca al polímero a niveles mucho menores (aproximadamente 6 % en peso en sólidos de resina). Determinados agentes de coalescencia de éter-éster de glicol de la invención fueron útiles en su capacidad para preservar la opacidad proporcionada por determinados polímeros opacos ROPAQUE™. Se prefieren fenil éter benzoato de dipropilenglicol (DiPPh benzoato), n-butyl éter adipato de bis-dipropilenglicol (DPnB adipato), n-propil éter adipato de bis-dipropilenglicol (DPnP adipato), n-butyl éter maleato de bis-dipropilenglicol (DPnB maleato) y pentil éter benzoato de tripropilenglicol (TPP benzoato).  
40

Las cantidades de pigmento y diluyente en la composición de revestimiento acuosa pueden variar desde una concentración en volumen de pigmento (PVC) de 0 a 85 y, de este modo, abarcan revestimientos descritos de otro modo en la técnica, por ejemplo, como revestimientos transparentes, tintes, revestimientos planos, revestimientos satinados, revestimientos semibrillantes, revestimientos brillantes, imprimaciones, revestimientos texturados y  
45 similares. La composición de revestimiento acuosa en la presente invención incluye de forma expresa revestimientos arquitectónicos, para mantenimiento e industriales, masillas, sellantes y adhesivos. La concentración en volumen de pigmento se calcula por la fórmula siguiente:

$$\text{PVC (\%)} = \frac{\text{Volumen de pigmento(s)} + \text{Volumen de diluyente(s)} \times 100}{\text{Volumen seco total de pintura}}$$

El contenido en sólidos de la composición de revestimiento acuosa puede variar de 10 % a 70 % en volumen. La viscosidad de la composición de revestimiento acuosa puede variar de 50 centipoises a 50,000 centipoises, medida  
50 usando un viscosímetro Brookfield; las viscosidades apropiadas para diferentes métodos de aplicación pueden variar considerablemente.

En el método de formar un revestimiento de la invención, la composición de revestimiento acuosa se aplica de forma típica a un sustrato tal como, por ejemplo, madera, metal, plástico, sustratos técnicos marinos y de obra civil, sustratos cementosos tales como, por ejemplo, hormigón, estuco y mortero, superficies previamente pintadas o con imprimación, y superficies envejecidas. La composición de revestimiento acuosa puede aplicarse a un sustrato usando métodos de aplicación de revestimientos convencionales tales como, brocha, rodillo, aplicador de masilla, revestimiento con rodillo, rodillo barnizador, revestidor a cortina y métodos de pulverización tales como, por ejemplo,  
55

pulverización atomizada por aire, pulverización asistida por aire, pulverización sin aire, pulverización a baja presión con alto volumen y pulverización sin aire asistida por aire.

5 El secado de la composición de revestimiento acuosa para proporcionar un revestimiento puede dejarse transcurrir bajo condiciones ambiente tales como, por ejemplo, de 5°C a 35°C, o el revestimiento puede secarse a temperaturas elevadas tales como, por ejemplo, de 35°C a 150°C.

La invención en algunas de sus formas de realización se describirá a continuación con más detalle por referencia a los siguientes ejemplos:

**Métodos de ensayo:**

**Métodos usados en el Ejemplo 5**

10 Todos los ensayos siguientes tienen las mismas etapas de preparación de muestra que se definen:

Grosor de película húmeda de 10 milésimas de pulgada extendida en paneles de acero de Bonderite 1000 tratados (salvo por la Resistencia al Agua Temprana, que se realizó sobre aluminio sin tratar).

Los tiempos de secado/curado fue de 7 días para la resistencia química, resistencia al impacto y flexibilidad al doblado con mandril.

15 Los tiempos de secado/curado para la dureza König y al lápiz son como se dan en la tabla de datos (el ensayo de realizó a numerosos tiempos de curado).

La Resistencia al Agua Temprana (EWR) se realizó en paneles separados que se secaron durante 4 o 6 horas, como se indica en la tabla de datos.

Métodos de ensayo que son ASTM:

20 Secado al tacto y manipulación = ASTM D1640

Resistencia química = Ensayo de manchado en ASTM D1308. Los compuestos químicos se enumeran en la tabla y se dejaron permanecer en contacto durante 24 o 48 horas como se indica en la tabla de datos.

Dureza König = ANS/ISO 1522 (antiguamente ASTM D4366)

Dureza al lápiz = ASTM D3363

25 Resistencia al Impacto = ASTM D2794

Flexión en Mandril = ASTM D522

30 Método de ensayo de EWR - Después de extender, se deja el panel secar durante el tiempo prescrito (4 o 6 horas) a 25°C (77 °F)/50 % de HR- Los paneles se colocaron a continuación en una caja de niebla durante al menos 18 horas, luego se retiraron, se secaron con un paño e inmediatamente se valoró el grado de formación de ampollas, según la norma ASTM D714.

**Métodos usados en el Ejemplo 6**

35 LTFF (formación de película a baja temperatura) a 4,44°C (40 °F)/40 % HR: Este es un procedimiento para determinar la capacidad de una película de pintura para formar una película continua a bajas temperaturas. Las composiciones de revestimiento acuosas se extendieron en una sala acondicionada a 4,44°C (40 °F)/40 % de HR con una varilla de bloque de 10 milésimas de pulgada sobre una cartulina sellada y no sellada Leneta B&W (Blanco y Negro). Las pinturas se secaron durante 24 horas y luego se valoró la formación de fisuras.

40 Brillo a 1 día: Las pinturas se extendieron en condiciones de CTR (condiciones de sala a temperatura constante) con un aplicador Bird de 3 milésimas de pulgada. Después de 12 horas, se midió el brillo a 20 y 60 grados. Flujo de pintado: las pinturas de ensayo se aplicaron mediante una velocidad de dispersión natural en un marco de Velocidad de Dispersión y se dejaron secar. El flujo se valoró en una escala de 1 a 10, siendo 10 el mejor.

Relación de Contraste (C) - La relación de contraste es la relación de la reflectancia de una pintura seca sobre un sustrato negro de 2 % o menos de reflectancia de la misma pintura, aplicada de forma equivalente y secada, sobre un sustrato de 80 % de reflectancia (ASTM D-2805,88). C es una función del grosor de la película y la concentración de tóner.

45 Aceptación del Color: Esta es una medida de cómo acepta la base de tinta el colorante. Se requiere una buena aceptación del color con el fin de equiparar chips de color y dar una apariencia de color uniforme. La aceptación del color de pinturas es necesaria bajo diversas condiciones de envejecimiento de la pintura y cizallamiento durante la

## ES 2 841 978 T3

aplicación. Se añadieron 0,03 kg/l de colorante Phthalo Blue predispersado a la pintura de base de tinta y luego se siguió este procedimiento:

1. Se extiende una película con un aplicador de película tipo Bird de 3 milésimas de pulgada en una cartulina 1B Penopac sostenida por una placa de vacío.
- 5 2. Se frotaron dos pequeñas secciones circulares de aproximadamente 2,54-5,08 cm (1-2 pulgadas) de diámetro (una en el área sellada y una en el área no sellada) con un movimiento circular con las puntas de los dedos limpios y secos.
  - El área frotada sobre el tercio inferior no sellado se frotó casi hasta que quedó seca o 100 ciclos, de modo que se generó un elevado nivel de cizallamiento.
  - 10 ◦ El área frotada sobre el tercio central sellado se frotó durante aproximadamente 100 ciclos y representa un bajo estado de cizallamiento.
3. Las cartulinas se secaron en la CTR 24 horas antes de la valoración
4. Escala de valoración: sin cambio a diferentes grados posibles de floculación del colorante posible (oscuro) o TiO<sub>2</sub> (claro)
- 15 **Amarilleamiento:** Después de envejecer por calor la composición de revestimiento acuosa durante 10 días a 60°C (140 °F), la composición se equilibró durante 24 horas y luego se extendió sobre una cartulina blanca al lado de una muestra que se conserva sin envejecimiento por calor. Después de secar durante una noche, se registró cualquier cambio de color con el sistema de pintura termoenviejada.
- 20 **Resistencia al frotamiento abrasivo:** Este ensayo mide la resistencia al frotamiento de una película de pintura por el número de ciclos requeridos para erosionar la película de pintura en el sustrato. Los cortes indican un área de película retirada que es la anchura de la extensión de la película secada original. Las composiciones de revestimiento acuosas se extendieron en una cartulina de vinilo en blanco y negro, se dejaron secar 5 a 7 días, y a continuación se frotaron usando una máquina Gardner Abrasive Scrub. Para acelerar el fallo, se usó una placa con una cuña de latón (Cuña, 10 milésimas de pulgada x 1/2" x 6-1/2")
- 25 **Eliminación de manchas:** Este método de ensayo describe el procedimiento para evaluar la facilidad para eliminar las manchas domésticas habituales de una película de pintura con un detergente no abrasivo. Se extendieron composiciones de revestimiento acuosas sobre una cartulina de vinilo en blanco y negro y se dejaron secar durante 5 a 7 días. Se aplicaron manchas domésticas habituales a la película y se dejó secar durante 60 minutos antes de colocarlas en un dispositivo de ensayo Gardner Scrub Tester y "lavar" con estopilla que se saturó con solución de Tide al 1 % durante 200 ciclos de frotado. Las manchas incluyen:
- 30 **Hidrófobas:** lápiz de labios, lápiz número 2, bolígrafo, tiza de color, rotulador rojo Charpie, marcador de pintura rojo.  
**Hidrófilas:** té, mostaza, pomelo, café, ketchup o salsa de espagueti, vino tinto, rotulador Paper Mate.
- 35 **Bloqueo en caliente 1 días:** Este ensayo mide la tendencia de superficies pintadas a adherirse entre sí (bloqueo) cuando se apilan o colocan en contacto entre sí bajo presión. La pegajosidad es el ruido producido al separar las superficies bloqueadas; El sello es el daño físico a una película de pintura causado por la separación. El procedimiento es como sigue:
  1. La composición de revestimiento acuosa a probar se extendió sobre una cartulina usando un aplicador de 3 milésimas de pulgada Bird. Los paneles se acondicionaron en la CTR (25°C; 50 % de HR) durante 7 días.
  2. Se equilibraron los pesos y tapones en el horno durante una noche antes de llevar a cabo el ensayo. Se cortan cuatro secciones de 3,81 cm x 3,81 cm (1-1/2" x 1-1/2") (para realizar duplicados) del área blanca de cada panel condicionado.
  - 40 3. Las secciones cortadas se dispusieron con las superficies de pintura enfrentadas.
  4. La muestra enfrentada se colocó en un horno a 50°C (120 °F) en una placa de metal plana. Cada muestra individual se tapó con un tapón de caucho número 8 sólido calentado con la cara estrecha hacia abajo y se colocó en cada tapón un peso de 1000 g calentado. La fuerza calculada para esta configuración es de 127 g/cm<sup>2</sup> (1,8 psi).
  - 45 5. Después de exactamente 30 minutos (±1 min.), se retiraron los tapones y pesos y se extrajeron las secciones de ensayo del horno. Las muestras de ensayo se dejaron enfriar durante 30 minutos a temperatura ambiente.
  6. Después de enfriar, se separaron las secciones con una fuerza lenta y constante. Estas se separaron a un ángulo de aproximadamente 180° mientras se escuchaba la pegajosidad. Las muestras se valoraron para la resistencia al bloqueo en una escala de 0 a 10.

## ES 2 841 978 T3

Resistencia a la impresión: Este ensayo mide la capacidad de un revestimiento para resistir la impresión de otra superficie colocada sobre esta. El procedimiento es como sigue:

1. La composición de revestimiento acuosa a probar se vertió en un panel de aluminio usando un bloque de extensión con una abertura de 5 milésimas de pulgada. Los paneles de aluminio revestidos se acondicionaron en la CTR (25°C (77 °F), 50 % de H.R.) durante 1, 3 y 7 días.
2. Después de haber acondicionado los paneles 1, 3 o 7 días, se cortaron paneles de aluminio de aproximadamente 3,81 cm x 3,81 cm (1-1/2" x 1-1/2"), trozos de estopilla de 3,81 cm (1-1/2"), dos piezas para cada panel de ensayo. (Nota: la estopilla se usó tal como se suministra con las 4 capas intactas.)
3. Se colocaron pesos y tapones en el horno a 60°C (140 °F) para equilibrar (día antes).
4. Se colocó un trozo de estopilla (uno en la parte superior, uno en la inferior) sobre cada muestra de ensayo y se cubrió con un tapón número 8 y un peso de 500 gramos, usando un peso y tapón para cada área a probar en el horno durante 60 minutos.
5. Después de 60 minutos, se retiraron los tapones y pesos y las muestras de ensayo se extrajeron del horno. Las muestras se dejaron enfriar (aproximadamente media hora) antes de retirar la estopilla y evaluar la impresión.
6. Se retiró la estopilla y se examinó cuidadosamente la película de pintura bajo la estopilla. La profundidad y grado de la impresión del patrón de estopilla que quedó impresa sobre la película de pintura se valoró en una escala de 0 a 10.

Dureza König: El aparato de ensayo de dureza König de péndulo Byk Mallinckrodt König Pendulum Hardness Tester mide el grado de dureza de una película mediante el uso de un péndulo. Cuanto más dura es la superficie de la película, más tiempo oscilará el péndulo y, así mayor será el recuento registrado. Cuanto más blanda es la película, más fricción experimentará el péndulo y, por tanto, oscilará libre menos veces. Esto dará lugar a un menor recuento del registrador.

Lab DPUR (Resistencia a la Captación de Suciedad): Este ensayo mide la capacidad de una película de pintura para resistir el depósito de materia extraña consistente en suciedad, hollín o manchas presentes sobre la superficie de paneles revestidos exteriores expuestos. Este método de ensayo proporciona una comparación visual, así como lecturas de reflectancia Y antes y después de la exposición, y la diferencia se considera que es la captación de suciedad. El procedimiento es como sigue:

1. Las composiciones de revestimiento acuosas se extendieron con una barra de bloque de 5 milésimas de pulgada sobre un panel de aluminio y se dejaron secar durante una noche.
2. Los paneles de ensayo se expusieron durante 5 a 7 días al exterior (dirección preferida S-45). Los paneles se trasladaron y se dejaron secar al aire.
3. Se aplicó mediante una brocha a una muestra de pintura de ¼ Mapico 422 suspensión de óxido de hierro marrón. Se dejó secar totalmente la suspensión (mínimo 4 horas).
4. Se lavó la suspensión bajo agua usando un trozo limpio de estopilla y una presión suave y consistente.
5. Se dejaron secar los paneles. Se tomaron lecturas de reflectancia tanto de las áreas tratadas como sin tratar. Cuanto mayor sea el valor, mejor la DPUR.

### Ejemplo 1 - Preparación de Éter éster de glicol usando anhídrido maleico

Las reacciones se llevaron a cabo en un matraz de una boca de 250 ml equipado con un agitador magnético, una manta de calentamiento, una cavidad para termopar incorporado, una manta de calentamiento conectada a un controlador de temperatura provisto de termopares de control y de límite superior, y una trampa de Dean-Stark conectada a un condensador que tiene un adaptador de nitrógeno con salida a un burbujeador. El éter de glicol, anhídrido maleico, disolvente de heptano y el catalizador de ácido sulfúrico se colocaron en el matraz. El aparato se colocó bajo una capa de nitrógeno y los contenidos se calentaron hasta aproximadamente 60°C para que el anhídrido maleico se fundiera y reaccionara con el éter de glicol. Después de la reacción inicial de apertura de anillo y posterior exotermia, la mezcla de reacción se calentó hasta aproximadamente 118°C para establecer un reflujo de heptano constante a través de la trampa en la que se recogió el agua de esterificación. Se dejó continuar la reacción hasta que se recogió el volumen teórico de agua. Una síntesis de Ejemplo 1 típica es como sigue:

En el matraz se colocaron 106,72 g (0,56 mol) de n-butyl éter de dipropilenglicol, 25,11 g (0,26 mol) de anhídrido maleico, 60 ml de heptano y 4 gotas de ácido sulfúrico concentrado. El reactor se colocó bajo una capa de nitrógeno. Los contenidos se calentaron hasta aproximadamente 60°C para que el anhídrido maleico se fundiera y reaccionara con el éter de glicol. Después de observar exotermia, la mezcla de reacción se calentó hasta aproximadamente 118°C para establecer un reflujo de heptano constante. Se dejó continuar la reacción durante un total de 15 horas, momento en el cual se recogió la mayor parte de la cantidad de agua teórica. La mezcla de reacción se enfrió hasta 25°C y se analizó pura por cromatografía de gases en una columna capilar de película de 30m x 0,25mm de DI x

0,25 micrómetros ZB-5 de Phenomenex. El cromatograma del área porcentual de CG mostró aproximadamente 16 % de éter de glicol residual y aproximadamente 83 % de un producto identificado provisionalmente como n-butil éter maleato de bis-dipropilenglicol (el disolvente se excluyó del resumen de área del cromatograma). La mezcla de reacción se filtró a continuación a través de un lecho corto de alúmina básica activada para neutralizar el catalizador. El filtrado se colocó en un matraz a ebullición y se eliminó el heptano a baja presión en un evaporador rotatorio Büchi. El residuo se destiló bajo vacío para aislar el producto con una pureza de 99,2 % que ebulle a 195°C @ 0,1 mmHg. El producto se confirmó como n-butil éter maleato de bis-dipropilenglicol por sus espectros de IR y RMN. El punto de ebullición a presión reducida se corrigió al punto de ebullición normal por medio de un programa de ordenador que ajusta los datos de presión de vapor a una ecuación de Antoine de la forma  $\log P = A - B/(T + C)$ . El punto de ebullición normal se calculó como 476°C. A continuación se probó una muestra del producto como se especifica por el Método EPA 24 y se encontró que contenía solo 0,1 por ciento de volátiles. A continuación se evaluó otra muestra del producto en el ensayo de MFFT normalizada como agente de coalescencia para un polímero en emulsión acrílico (RHOPLEX™ SG-30) a una concentración de 5 % en peso basado en los sólidos de resina. El valor de MFFT obtenido fue 5°C (41 °F), un valor 24 % menor que el de MFFT obtenido para un látex puro y un 6 % menor que el valor de MFFT obtenido con TEXANOL™. (Véase la Tabla 1.2)

### Ejemplo 2 - Preparación de Éter éster de glicol usando cloruros de ácido

Las reacciones se llevaron a cabo en un matraz de 250 ml de fondo redondo y tres bocas equipado con embudo de adición con una rama lateral de equalización de presión, un condensador de enfriamiento, una cavidad para termopar, una barra de agitación magnética de Teflón y una manta de calentamiento conectada a un controlador de temperatura provisto con termopares de control y de límite superior. El embudo de adición estaba equipado con un adaptador conectado a una línea de nitrógeno de baja presión. El condensador estaba provisto con un adaptador conectado a una trampa de vidrio llena de agua. En una reacción típica, el éter de glicol se cargó en el matraz y se añadió una cantidad estequiométrica del cloruro de ácido lentamente para controlar la exotermia y la generación de HCl. Las reacciones se siguieron por cromatografía de gases y los productos se verificaron por sus espectros de IR y RMN. Una síntesis de Ejemplo 2 típica es como sigue:

En el matraz de reacción se cargaron 50,0 g (0,28 mol) de fenil éter de dietilenglicol. Se añadió cloruro de benzoilo (31,8 ml, 38,58 g, 0,28 mol) en el embudo de adición, se colocó el adaptador de nitrógeno en el embudo y se inició el flujo de nitrógeno lento como se evidencia por el burbujeo en la trampa de agua. Se colocó un agitador magnético debajo de la capa para iniciar la agitación. Se añadió gota a gota el cloruro de benzoilo durante un período de una hora, durante la cual se dejó que la temperatura se elevara hasta aproximadamente 80°C. El cloruro de hidrógeno gas emitido se capturó en la trampa. Una vez completada la adición, se ajustó la temperatura hasta aproximadamente 112°C y se mantuvo ahí durante dos horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar entonces hasta temperatura ambiente de modo que pudo extraerse una pequeña muestra con una jeringa. La mezcla se diluyó con isopropanol que contenía tetradecano como patrón interno y se analizó por cromatografía de gases en una columna capilar de película de 30m x 0,25mm DI x 0,25 micrómetros RTX200 de Restek. El análisis mostró que la mezcla de reacción contenía 0,28 % de fenil éter de dietilenglicol residual y 95,5 % de un componente mayoritario identificado provisionalmente como el fenil éter benzoato de dietilenglicol. La mezcla de reacción se sometió a destilación ultrarrápida bajo presión reducida para recuperar 72,6 g de producto con una pureza de 99,1 % que ebulle a 180°C @ 0,5 mmHg. Se confirmó el producto como fenil éter benzoato de dietilenglicol por sus espectros de IR y RMN. El punto de ebullición obtenido bajo presión reducida se ajustó a la ecuación de Antoine de la forma  $\log P = A - B/(T + C)$  limitada usando la regla de Thompson y una constante de Trouton de 22 para obtener un punto de ebullición normal a aproximadamente 440°C. El producto se evaluó en el ensayo de MFFT y por el Método 24 de EPA como se describe en el Ejemplo 1 (Resultados en la Tabla 1.2)

### Ejemplo 3. Preparación de éter levulinatos de glicol por transesterificación

Se prepararon varios éter levulinatos de glicol por transesterificación de levulinato de etilo. En estas síntesis, el éter de glicol se colocó en un matraz de 100 ml de fondo redondo y tres bocas equipado con una cavidad para termopar incorporado, un embudo de adición de 50 ml con rama lateral de equalización de presión provisto de un adaptador para nitrógeno, un cabezal de destilación con condensador, un adaptador de vacío/nitrógeno y un receptor graduado de 25 ml, una barra de agitación magnética de Teflón, un tapón de vidrio y una manta de calentamiento conectada a un controlador de temperatura provisto con termopares de control y de límite superior. El cabezal de destilación se conectó a un burbujeador de nitrógeno a través del adaptador de nitrógeno. Todo el aparato se aseguró a la parte superior de una placa de agitación magnética. El aparato se mantuvo con arrastre de nitrógeno desde el embudo de adición al burbujeador. Se añadió el catalizador de transesterificación de tetraisopropóxido de titanio (Tyzor® TPT de DuPont) y la mezcla se calentó para activar el catalizador. Se añadió entonces una cantidad equimolar de levulinato de etilo lentamente y el etanol se recogió en el receptor. Finalmente, se reemplazó la purga de nitrógeno por un golpe de vacío después de enfriar el receptor con hielo seco. El etanol eliminado se controló durante toda la reacción. Una síntesis de Ejemplo 3 típica es como sigue:

Después de purgar el aparato con nitrógeno, se añadieron al matraz de reacción 42,6 g (0,17 moles) de n-butil éter de tripropilenglicol. Se cargó aproximadamente 1 ml de catalizador de tetraisopropóxido de titanio en una jeringa (en el interior de una caja de nitrógeno) y luego se añadió al éter de glicol en el matraz levantando momentáneamente el tapón de vidrio. La mezcla se calentó hasta 150°C. En este punto, se añadieron en el embudo de adición 27,8 g

(0,19 moles) de levulinato de etilo. Una vez se hubo estabilizado la mezcla de reacción a 150°C, el éster se añadió gota a gota durante un período de 40-60 minutos. Según se formaba el etanol, este se recogió en el receptor y la temperatura aumentó de forma gradual hasta 175°C. Se eliminó aproximadamente la mitad del alcohol teórico durante las 3 primeras horas. En este punto, la purga de nitrógeno y el embudo de adición se reemplazaron por un tapón de vidrio y la conexión al burbujeador se reemplazó por una línea de vacío. El receptor se reemplazó por una pequeña trampa fría rodeada por hielo seco. La presión se redujo lentamente hasta aproximadamente 40mmHg (de un aspirador de agua o una bomba de vacío durante el curso de 4 a 5 horas. En este punto, se interrumpió la reacción. Se registró el etanol total recogido y el producto de reacción se muestreó y analizó puro por cromatografía de gases en una columna capilar de película de 30m x 0,25mm ID x 0,25 micrómetros ZB-5 de Phenomenex. El área porcentual del cromatograma de CG mostró la presencia de etanol residual, componentes desconocidos, aproximadamente un 20 % de éter de glicol sin reaccionar y aproximadamente un 61 % del producto provisionalmente identificado como n-butil éter levulinato de tripropilenglicol.

El catalizador se neutralizó con ~0,25 g de agua desionizada y se añadieron aproximadamente 50 ml de metil etil cetona (MEK) al matraz mientras se agitaba la mezcla de reacción. Se llenó una columna de vidrio de 30,48 cm x 2,54 cm de DI provista de un fondo con frita y una llave de paso de Teflon con aproximadamente 7,62 cm de alúmina neutra. La mezcla de reacción se añadió lentamente a la columna y luego se aplicó una ligera presión de nitrógeno sobre la parte superior de la columna a través de un adaptador para acelerar el flujo de material a través de la alúmina. Se añadió más MEK para recuperar cualquier producto adherido a la alúmina. La solución de MEK se evaporó a continuación en un evaporador rotatorio Büchi con el baño de agua a 40°C la presión se redujo lentamente hasta 0,2 mmHg hasta que no se observó más goteo del condensador de hielo seco. El residuo se destiló a vacío en un pequeño aparato de destilación equipado con un cortador de fracciones hembra. La Fracción número 2 pesó 24,0 g y ebulló a 150 - 160°C @ 0,4 mmHg. Este producto (pureza 94,5 %) se identificó positivamente como n-butil éter levulinato de tripropilenglicol por sus espectros de IR y RMN. El punto de ebullición obtenido bajo presión reducida se ajustó a la ecuación de Antoine de la forma  $\log P = A - B/(T + C)$  limitada usando la regla de Thompson y una constante de Trouton de 22 para obtener un punto de ebullición normal a aproximadamente 403°C. El producto se evaluó en el ensayo de MFFT y por el Método 24 de EPA como se describe en el Ejemplo 1 (Resultados en la Tabla 1.2)

#### **Ejemplo 4. Preparación de éter ésteres de glicol por esterificación directa con ácidos carboxílicos**

Se prepararon éter ésteres de glicol por esterificación directa del éter de glicol con ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos en presencia de ácido sulfúrico concentrado y un disolvente de destilación azeotrópica tal como, por ejemplo, heptano. En una reacción típica, se cargaron el éter de glicol, el ácido carboxílico, el heptano y el catalizador en un matraz de una sola boca equipado con barra de agitación magnética de Teflon, una cavidad para termopar incorporado y una manta de calentamiento conectada a un controlador de temperatura provisto de termopares de control y de límite superior. El matraz se fijó a una trampa de Dean-Stark conectada a su vez a un condensador de reflujo con un adaptador de nitrógeno con salida a un burbujeador. Se colocó una placa de agitación magnética debajo de la capa. Todo el aparato estaba fijado a una retícula de la campana de extracción. Después de establecer una capa de nitrógeno, la mezcla de reacción se agitó y se calentó hasta 120 - 130°C para establecer un reflujo constante de heptano a través de la trampa en la que se recogía el agua de esterificación. Se dejó continuar la reacción hasta que se recogió el volumen teórico de agua. Una síntesis de Ejemplo 4 típica es como sigue:

En un matraz de reacción de 2 litros se colocaron 298,1 g (2,04 moles) de ácido adípico, 775,8 g (4,08 moles) de n-butil éter de dipropilenglicol, 352 ml de heptano y 1,35 g (0,0138 moles) de ácido sulfúrico concentrado. Después de establecer una capa de nitrógeno y poner en marcha el agitador, la mezcla de reacción se calentó hasta 121°C para iniciar un reflujo de heptano constante. Después de 5 horas, se habían drenado de la trampa 45,7 g de agua. La temperatura del matraz se aumentó hasta 130°C y la reacción se dejó continuar durante la noche durante un total de aproximadamente 30 horas, momento en el cual se interrumpió el calentamiento. Se recogieron un total de 70,85 g (3,94 moles) de agua (aproximadamente 97 % del teórico). Se analizó una muestra de la mezcla de reacción por cromatografía de gases en una columna capilar de película de 30m x 0,25mm de DI x 0,25 micrómetros ZB-5 de Phenomenex. El cromatograma de CG de área porcentual mostró aproximadamente 1,8 % de éter de glicol residual y aproximadamente 93,3 % de un producto identificado provisionalmente como n-butil éter adipato de bis-dipropilenglicol (el disolvente se excluyó del resumen de área del cromatograma). La mezcla de reacción se filtró a continuación a través de un lecho corto de alúmina básica activada para neutralizar el catalizador. El filtrado se colocó en un matraz a ebullición y se eliminó el heptano a baja presión en un evaporador rotatorio Büchi. El residuo se trató por destilación ultrarrápida bajo vacío para aislar 806,4 g de producto (80 % de rendimiento) que ebullicía a 204 - 211°C @ 0,2 mmHg (95,5 % de pureza). El punto de ebullición normal se calculó como 485°C. El producto se evaluó en el ensayo de MFFT y por el Método 24 de EPA como se describe en el Ejemplo 1 (Resultados en la Tabla 1.2). El producto se evaluó en el ensayo de MFFT y por el Método 24 de la EPA como se describe en el Ejemplo 1. (Resultados en la Tabla 1.2)

Tabla 1.1 Síntesis de éter-ésteres de glicol

Éter de glicol		Ácido carboxílico o éster usado		Disolvente usado	Catalizador usado (Gramos o ml)	Composición de Mezcla de Rx bruta (Área %)		Producto destilado Área % por CG	Método de preparación Método de Ejemplo
Abreviatura	Gramos	Nombre	Gramos			Éter de glicol	Producto		
DIePh	32,00	Levulinato de etilo	24,5	ninguno	1 ml TYZOR™ TPT	24,6	67,7	97,5	3
HxCb	33,40	Levulinato de etilo	24,5	ninguno	1 ml TYZOR™ TPT	17,8	76,7	94,5	3
HxCs	26,40	Levulinato de etilo	24,5	ninguno	1 ml TYZOR™ TPT	8,8	82,9	95,9	3
DIpPh	37,40	Levulinato de etilo	24,5	ninguno	1 ml TYZOR™ TPT	27,9	66,6	94,3	3
TPM	35,50	Levulinato de etilo	24,5	ninguno	1 ml TYZOR™ TPT	13,9	73,8	96,7	3
TPnP	39,73	Levulinato de etilo	26,2	ninguno	1 ml TYZOR™ TPT	20,1	69,9	95,3	3
BTG	36,60	Levulinato de etilo	26,70	ninguno	1 ml TYZOR™ TPT	14,5	76,1	94,3	3
TPnB	42,60	Levulinato de etilo	27,80	ninguno	1 ml TYZOR™ TPT	20,3	60,9	94,5	3
DIePh	97,60	Levulinato de etilo	82,40	ninguno	1 ml TYZOR™ TPT	18,0	50,8	94,6	3
TPnB	262,00	Ácido levulínico	121,50	heptano	1,02 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,2	85,6	>97	4
DIePh	198,10	Ácido levulínico	124,00	heptano	1,02 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,9	97,7	>95	4
BuCb	45,70	Ácido adípico	20,20	heptano	0,11 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,1	85,6	88,2	4
DPnP	77,10	Ácido adípico	31,80	heptano	0,2 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11,7	77,1	>98	4
DPM	74,60	Ácido adípico	35,90	heptano	0,2 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,2	70,0	>99	4
HxCs	74,60	Ácido adípico	36,30	heptano	0,23 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,7	92,9	>97	4
PM	186,21	Ácido adípico	50,59	ninguno	0,27 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,0	96,9	99,0	4
DPnB	775,80	Ácido adípico	298,10	heptano	1,35 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,8	93,3	95,5	4
HxCs	86,80	Ácido succínico	31,80	heptano	0,21 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,4	90,5	>97	4
BuCb	108,80	Ácido succínico	36,30	heptano	0,22 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,2	91,7	>98	4
DIePh	143,00	Ácido isopentanoico	51,00	heptano	0,25 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	23,4	75,6	>98	4
BTG	103,70	Ácido isopentanoico	51,00	heptano	0,26 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,0	89,8	>98	4

HTG	117,00	Ácido isopentanoico	51,00	heptano	0,26 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,9	96,2	>98	4
TPnB	124,20	Ácido isopentanoico	51,00	heptano	0,2 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8,7	86,9	>98	4
HTG	117,00	Ácido valérico	51,00	heptano	0,2 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,9	96,1	>99	4
BTG	103,60	Cloruro de acetilo	47,00	ninguno	ninguno	2,1	85,9	>86	2
BuCs	59,00	Ácido benzoico	61,00	heptano	0,12 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,4	95,3	>95	4
PentCs	66,00	Ácido benzoico	61,00	heptano	0,12 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,2	96,2	78,0	4
HxCb	206,83	Ácido benzoico	132,66	heptano	0,37 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,9	89,8	97,5	4
PM	218,70	Ácido malónico	42,08	ninguno	0,30 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5	86,2	98,2	4
DiEPH	50,00	Cloruro de benzoilo	38,58	ninguno	ninguno	0,3	95,5	99,1	2
EPh	30,00	Cloruro de benzoilo	30,51	ninguno	ninguno	0,6	98,8	n/d-sólido	2
HxCb	50,00	Cloruro de benzoilo	36,93	ninguno	ninguno	1,6	95,8	98,1	2
DiPPH	40,00	Cloruro de benzoilo	26,78	ninguno	ninguno	1,3	96,9	99,0	2
HTG	40,00	Cloruro de benzoilo	30,30	ninguno	ninguno	9,0	88,0	96,7	2
TPPent	40,00	Cloruro de benzoilo	25,45	ninguno	ninguno	1,0	89,8	97,3	2
DP2EH	40,00	Cloruro de benzoilo	25,45	ninguno	ninguno	0,0	91,7	94,8	2
DPnB	50,00	Cloruro de benzoilo	36,36	ninguno	ninguno	4,3	92,7	98,6	2
TPnB	35,00	Cloruro de benzoilo	19,39	ninguno	ninguno	4,7	90,2	93,8	2
EPh	44,60	Cloruro de succinilo	24,77	ninguno	ninguno	n/d-sólido	n/d-sólido	n/d-sólido	2
HxCs	44,00	Cloruro de succinilo	23,39	ninguno	ninguno	1,7	91,7	96,5	2
BuCb	44,00	Cloruro de succinilo	20,64	ninguno	ninguno	1,9	92,5	94,4	2
TPM	45,00	Cloruro de succinilo	16,51	ninguno	ninguno	2,6	71,5	91,4	2
DPnP	40,00	Cloruro de succinilo	17,20	ninguno	ninguno	8,6	84,1	95,3	2
DPnB	40,00	Cloruro de succinilo	15,82	ninguno	ninguno	7,4	84,7	93,8	2
BuCb	44,00	Cloruro de adipoil	23,92	ninguno	ninguno	0,2	93,0	98,3	2
DPM	35,00	Cloruro de adipoil	21,34	ninguno	ninguno	0,0	93,1	94,5	2

TPM	35,00	Cloruro de adipoilo	15,69	ninguno	ninguno	2,6	88,8	95,9	2
DPnB	35,00	Cloruro de adipoilo	16,32	ninguno	ninguno	0,1	98,4	98,6	2
DPnP	35,00	Cloruro de adipoilo	18,18	ninguno	ninguno	1,1	97,5	98,5	2
PnB	35,00	Cloruro de adipoilo	18,70	ninguno	ninguno	0,0	80,1	94,8	2
TPM	107,15	Anhídrido maleico	25,05	heptano	0,14 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	27,2	66,0	93,1	1
BuCb	85,51	Anhídrido maleico	25,07	heptano	0,16 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,5	85,0	96,8	1
HxCs	75,53	Anhídrido maleico	25,00	heptano	0,14 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,4	87,7	99,0	1
DPnB	106,72	Anhídrido maleico	25,11	heptano	0,14 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16,3	82,8	99,2	1
PM	139,09	Anhídrido maleico	37,80	heptano	0,21 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5	72,9	98,6	1
Clave para las abreviaturas de éter de glicol									
DiEPH	Fenil éter de dietilenglicol	TPnB	n-Butil éter de tripropilenglicol	BuCs	n-Butil éter de etilenglicol				
HxCb	n-Hexil éter de dietilenglicol	BuCb	n-Butil éter de dietilenglicol	PentCs	n-Pentil éter de etilenglicol				
HxCs	n-Hexil éter de etilenglicol	DPnP	n-Propil éter de dipropilenglicol	EPH	Fenil éter de etilenglicol				
DiPPH	Fenil éter de dipropilenglicol	DPM	Metil éter de dipropilenglicol	TPPent	n-Pentil éter de tripropilenglicol				
TPM	Metil éter de tripropilenglicol	PM	Metil éter de propilenglicol	DP2EH	2-Etilhexil éter de dipropilenglicol				
TPnP	n-Propil éter de tripropilenglicol	DPnB	n-Butil éter de dipropilenglicol	PnB	n-Butil éter de propilenglicol				
BTG	n-Butil éter de trietilenglicol	HTG	n-Hexil éter de trietilenglicol						

## ES 2 841 978 T3

Tabla 1.2 Agentes de coalescencia de éter-éster de glicol, sus propiedades y MFFT de composiciones de dispersión polimérica acuosa que los contienen (los Compuestos 1 a 28, 32, 38, 40-42 no son de la presente invención, pero se incluyen con fines de comparación)

	Tipo de agente de coalescencia Ninguno (dispersión polimérica pura)	Nombre químico ninguno	Volatilidad porcentual (EPA Método 24) n.d	Punto de ebullición (°C @ 760 mmHg) n.d	MFFT (°F) de RHOPLEX™ SG-30 con 5 % de agente de coalescencia basado en sólidos poliméricos) >54 (polímero en emulsión puro)
1	Alcohol éster	1,3-pentanodiol monoisobutirato de 2,2,4-trimetilo (Texanol®)	99,8	255	44
2	Diéster de glicol	bis-2-etilhexanoato de trietilenglicol (Optifilm® Enhancer 400)	1,1	422	39
3	Bis-alquil éster	Adipato de Bis (2-etil hexilo)	0,8	417	>50
4	Éter éster de glicol	n-hexil éter benzoato de trietilenglicol	0,4	441	41
5	Éter éster de glicol	2-etilhexil éter benzoato de dipropilenglicol	4,3	420	40
6	Éter éster de glicol	n-hexil éter benzoato de dietilenglicol	3,5	390	38
7	Éter éster de glicol	fenil éter benzoato de etilenglicol	2,6 (sólido)	370	no ensayado
8	Éter éster de glicol	fenil éter benzoato de dietilenglicol	0,7	440	45
9	Éter éster de glicol	n-pentil éter benzoato de tripropilenglicol	2,2	425	40
10	Éter éster de glicol	fenil éter benzoato de dipropilenglicol	1,5	422	40
11	Éter éster de glicol	n-butil éter benzoato de dipropilenglicol	10,7	375	43
12	Éter éster de glicol	n-butil éter benzoato de tripropilenglicol	4,3	410	43
13	Éter éster de glicol	n-pentil éter benzoato de etilenglicol	45,6	305	41
14	Éter éster de glicol	n-butil éter benzoato de etilenglicol	78,1	290	41
15	Éter éster de glicol	n-pentil éter benzoato de trietilenglicol	1,7	425	n.d
16	Éter éster de glicol	fenil éter levulinato de dipropilenglicol	2,6	414	46
17	Éter éster de glicol	n-hexil éter levulinato de etilenglicol	37,4	332	42
18	Éter éster de glicol	n-hexil éter levulinato de dietilenglicol	10,6	383	40
19	Éter éster de glicol	fenil éter levulinato de dietilenglicol	1,2	420	40

ES 2 841 978 T3

	Tipo de agente de coalescencia Ninguno (dispersión polimérica pura)	Nombre químico ninguno	Volatilidad porcentual (EPA Método 24) n.d	Punto de ebullición (°C @ 760 mmHg) n.d	MFFT (°F) de RHOPLEX™ SG-30 con 5 % de agente de coalescencia basado en sólidos poliméricos >54 (polímero en emulsión puro)
20	Éter éster de glicol	metil éter levulinato de tripropilenglicol	6,9	367	no ensayado
21	Éter éster de glicol	n-propil éter levulinato de tripropilenglicol	7,2	385	no ensayado
22	Éter éster de glicol	n-butil éter levulinato de trietilenglicol	3,6	403	45
23	Éter éster de glicol	n-butil éter levulinato de tripropilenglicol	3,1	403	40
24	Éter éster de glicol	n-butil éter isopentanoato de tripropilenglicol	27,5	390	43
25	Éter éster de glicol	fenil éter isopentanoato de dietilenglicol	10	382	45
26	Éter éster de glicol	n-hexil éter isopentanoato de trietilenglicol	8,1	396	40
27	Éter éster de glicol	n-butil éter isopentanoato de trietilenglicol	20,6	360	41
28	Éter éster de glicol	n-hexil éter valerato de trietilenglicol	5,8	398	45
29	Bis-Éter éster de glicol	fenil éter succinato de bis-etilenglicol	sólido	485	no ensayado
30	Bis-Éter éster de glicol	n-butil éter succinato de bis-dietilenglicol	0,4	452	40
31	Bis-Éter éster de glicol	fenil éter succinato de bis-propilenglicol	0,3 (sólido)	483	no ensayado
32	Bis-Éter éster de glicol	n-hexil éter succinato de bis-etilenglicol	0,8	430	41
33	Bis-Éter éster de glicol	metil éter succinato de bis-tripropilenglicol	1,6	464	42
34	Bis-Éter éster de glicol	n-propil éter succinato de bis-dipropilenglicol	1,8	450	41
35	Bis-Éter éster de glicol	n-butil éter succinato de bis-dipropilenglicol	1,0	460,0	41
36	Bis-Éter éster de glicol	n-butil éter maleato de bis-dietilenglicol	0,5	476,0	43
37	Bis-Éter éster de glicol	n-hexil éter maleato de bis-etilenglicol	0,8	456,0	43
38	Bis-Éter éster de glicol	metil éter maleato de bis-tripropilenglicol	4,3	449,0	46
39	Bis-Éter éster de glicol	n-butil éter maleato de bis-dipropilenglicol	0,1	476,0	41
40	Bis-Éter éster de glicol	metil éter maleato de bis-propilenglicol	33,1	380,0	47

	Tipo de agente de coalescencia Ninguno (dispersión polimérica pura)	Nombre químico ninguno	Volatilidad porcentual (EPA Método 24) n.d	Punto de ebullición (°C @ 760 mmHg) n.d	MFFT (°F) de RHOPLEX™ SG-30 con 5 % de agente de coalescencia basado en sólidos poliméricos >54 (polímero en emulsión puro)
41	Bis-Éter éster de glicol	n-hexil éter malonato de bis-dietilenglicol	1,7	440	no ensayado
42	Bis-Éter éster de glicol	metil éter malonato de bis-propilenglicol	72,5	330	48
43	Bis-Éter éster de glicol	n-butil éter adipato de bis-dietilenglicol	0,5	479	40
44	Bis-Éter éster de glicol	metil éter adipato de bis-tripropilenglicol	0,9	471	41
45	Bis-Éter éster de glicol	n-butil éter adipato de bis-dipropilenglicol	0,2	485	40
46	Bis-Éter éster de glicol	n-propil éter adipato de bis-dipropilenglicol	0,5	470	41

**Ejemplo 5 - Evaluación de fenil éter benzoato de dietilenglicol y fenil éter benzoato de dipropilenglicol como agentes de coalescencia para una dispersión de epoxi acuosa.**

5 Se añadieron éter benzoatos de glicol éter de la invención a una dispersión acuosa de un epoxi sólido que tiene un tamaño de partículas de aproximadamente 500nm. La dispersión polimérica acuosa es parte de un sistema 2k, combinado de forma típica con agentes de curado a base de amina para revestimientos Ambicure a concentraciones. Los agentes de coalescencia se añadieron a un 4 % en peso basado en los sólidos de resina y se compararon los valores MFFT con los obtenidos sin agente de coalescencia y con agentes de coalescencia disponibles de forma comercial tales como DOWANOL™ PPh. Las MFFT de las composiciones de revestimiento que contienen éter benzoatos de glicol de la invención (Composiciones de revestimiento 1-2) fueron comparables con las MFFT obtenidas con DOWANOL™ PPh (aproximadamente 6°C) y considerablemente menores que las MFFT obtenidas con auxiliares de agentes de coalescencia (aproximadamente 12°C). Se prepararon composiciones de revestimiento de esmalte brillo acuoso con los éter benzoatos de glicol o los agentes de coalescencia comparativos al nivel de 4 % basado en sólidos de resina. Véase la Tabla 5.1 siguiente. No hubo pérdida significativa de la vida útil de mezcla en presencia de los benzoatos. La evaluación de la extensión de las formulaciones curadas no mostró efectos plastificantes perjudiciales, ni pérdida de brillo en función de la vida útil de mezcla y no hay pérdida de agua o resistencia química en los revestimientos preparados con los benzoatos (Tablas 5.2 y 5.3). La dureza y flexibilidad también fueron similares a las obtenidas con las formulaciones comparativas. (Tabla 5.4)

20 Tabla 5.1 - Composición de revestimiento de epoxi de esmalte brillo acuosa

	Composición de revestimiento comparativa A	Composición de revestimiento comparativa B	Composición de revestimiento 1	Composición de revestimiento 2
Ingredientes (en kg)				
Parte A Molido				
Epoxi	90,72	90,72	90,72	90,72
Agua	13,22	13,22	8,96	8,96
Nitrito de sodio (15 %)	4,08	4,08	4,08	4,08
Disperbyk™ 194	13,34	13,34	13,34	13,34
BYK-019	0,91	0,91	0,91	0,91
Ti-Pure™ R-706 TiO2	109,04	109,04	109,04	109,04

ES 2 841 978 T3

		Composición de revestimiento comparativa A	Composición de revestimiento comparativa B	Composición de revestimiento 1	Composición de revestimiento 2
Parte A Dilución					
Epoxi		151,65	151,65	151,65	151,65
DiPPh Benzoato		0,00	0,00	4,54	0,00
DiEPh Benzoato		0,00	0,00	0,00	4,54
Tego Airex™ 902W		2,00	2,00	2,00	2,00
Parte B					
AP Anquamine™ 401		45,56	45,56	45,56	45,56
Arcosolv™ PM		4,04	0,00	0,00	0,00
Dowanol™ PPh		4,04	0,00	0,00	0,00
Dowanol™ PnP		0,00	8,12	0,00	0,00
Agua		44,73	43,73	52,91	52,91
Propiedades	Unidades				
Volumen total	litros	378,54	378,54	378,54	378,54
Peso Total	kg	483,32	482,36	483,70	483,70
Total PVC sin adición	Porcentaje	18,00 %	18,00 %	18,00 %	18,00 %
Volumen sólidos sin adición	Porcentaje	40,00 %	40,00 %	40,00 %	40,00 %
Peso sólidos sin adición	Porcentaje	52,73 %	52,83 %	52,69 %	52,69 %
VOC	g/l	50	50	2	2

Tabla 5.2 - Resultados del ensayo de secado para la Composición de revestimiento de epoxi

	Composición de revestimiento comparativa A	Composición de revestimiento comparativa B	Composición de revestimiento 1	Composición de revestimiento 2
Seco al tacto	60	60	90	60
Seco para manipular	300	270	300	330
Resistencia al agua temprana (en Al)				
4hr seco, Valoración de ampollamiento	10	10	10	10
6hr seco, Valoración de ampollamiento	10	10	10	10

## ES 2 841 978 T3

Tabla 5.3 - Resistencia al ataque químico del revestimiento de epoxi

Resistencia química	Revestimiento comparativo B		Revestimiento comparativo A		Revestimiento 1		Revestimiento 2	
	Ensayo de resistencia a las 24 horas	Ensayo de resistencia a las 48 horas	Ensayo de resistencia a las 24 horas	Ensayo de resistencia a las 48 horas	Ensayo de resistencia a las 24 horas	Ensayo de resistencia a las 48 horas	Ensayo de resistencia a las 24 horas	Ensayo de resistencia a las 48 horas
<i>Escala de valoración 1-5, 5=no hay daño a la película, 1=película disuelta, deslaminada</i>								
10 % de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	1,5	2	1,5	2	1,5	2	1,5
10 % de HCl	3	1,5	3	1,5	3	1,5	3	1,5
30 % de amoníaco	4,5	5	4,5	5	4,5	5	4,5	5
15 % de NaOH	5	4	5	4,5	5	4	5	4
MEK	4	3,5	4	3,5	4	3,5	4	4
Gasolina	4	4	4,5	4	4	4	4	4
Líquido de frenos	3	3,5	3	3,5	3	3,5	3	3,5
Agua	4,5	5	4,5	5	4,5	5	4,5	5
Líquido de transmisión	5	4	5	4	5	4	5	4
WD-40	5	5	5	5	5	5	5	5
Aceite lubricante	5	4	5	4	5	4	5	4
Café	3,5	4	3,5	4	3,5	4	3,5	4
Mostaza	2,5	2	2,5	2	2,5	2,5	2,5	2,5
50 % de etanol	4,5	4	4,5	4	4,5	4	4,5	4
Skydrol™	5	4	5	4	4,5	4	5	4
IPA	5	4	5	4	5	4,5	5	4,5

Tabla 5.4 - Comportamiento de dureza/flexibilidad del revestimiento de epoxi

	Composición de revestimiento comparativa B	Composición de revestimiento comparativa A	Composición de revestimiento 1	Composición de revestimiento 2
Dureza Konig (s)				
1 día	104	83	83	79
7 días	136	117	120	118
14 días	134	117	121	118
30 días	131	118	127	124
Dureza al lápiz				

## ES 2 841 978 T3

1 día	2H	2H	2H	H
7 días	4H	5H	5H	3H
14 días	6H	6H	5H	6H
30 días	6H	6H	7H	6H
Resistencia al impacto				
directa, en kg	4,54	9,07	9,07	13,61
inversa, en kg	<1,81	<1,81	<1,81	<1,81
Flex en mandril				
Diámetro de varilla				
1,27 cm (1/2")	F	P	P	P
0,625 cm (1/4")	F	P	P	P
0,3175 cm (1/8")	F	F	F	F

### **Ejemplo 6 - Comportamiento de Éter ésteres y diésteres de glicol en una composición de revestimiento acuosa que incluye un polímero en emulsión**

5 Se preparó un lote de revestimiento acuoso madre que tiene la composición de la Tabla 6.1, y todos los agentes de coalescencia de ensayo se añadieron posteriormente a un 8 % en peso basado en los sólidos de resina. Se evaluaron un total de 14 formulaciones incluyendo controles con TEXANOL™, DOWANOL™ DPnB y OPTIFILM™ 400. Se llevaron a cabo una serie de ensayos típicas de pintura en muestras extendidas de cada formulación. Estos ensayos fueron brillo, formación de película a baja temperatura (LTFF), amarilleamiento, bloqueo en caliente a 1 día, impresión en horno a 1 día, dureza König, adhesión alquídica seco-húmedo a 1 día, resistencia al frotamiento, a la  
10 acumulación de suciedad (DPUR) y aceptación del color. Los resultados de estos ensayos mostraron que los éter ésteres y diésteres de glicol de la invención se comportan bien en una composición de revestimiento totalmente formulada (Tablas 6.2 y 6.3).

Tabla 6.1 - Formulación semibrillo de polímero en emulsión acrílico RHOPLEX™ SG-10M

Componente	Kg	Litros
<b>Molido</b>		
TI-PURE™ R-746	154,81	7,97
Agua	13,61	1,63
Propilenglicol	12,70	1,47
TAMOL™ 165A	3,95	0,44
TRITON™ GR-7M	0,95	0,11
KATHON™ LX 1,5 %	0,82	0,10
<b>Molido subtotal</b>	<b>186,83</b>	<b>11,71</b>
<b>Dilución</b>		
FOAMASTER™ VL	0,91	0,11
RHOPLEX™ SG-10M	224,43	25,41
Agua	47,34	5,67
ACRYSOL™ RM 2020 NPR	9,07	1,04
ACRYSOL™ RM-8W	2,40	0,28

## ES 2 841 978 T3

Componente	Kg	Litros	
Agente de coalescencia	8,98	0,95-1,18	(8 % en sólidos poliméricos)
Totales -->	479,96	376,99 – 380,77	(volumen un factor de la densidad del disolvente de coalescencia)
Peso de sólidos -->	48,05 %		23 % PVC

Tabla 6.2 - Resultados de ensayos con composición de revestimiento acuosa

	LTF (40/40)	Brillo 1 día	Flujo de pintado	Relación de contraste	Aceptación del color	Amarilleamiento-película HA
Texanol™	99/97	34/73	8	0,9518	Buena	Excelente
Dowanol™ DPnB	99/99	26/65	7+	0,9259	Leve	Excelente
Optifilm™ 400	99/99	37/75	7+	0,9432	Ligeramente Leve	Excelente
Adipato de Butil Carbitol™	99/97	37/75	7	0,9353	Ligeramente Leve	Excelente
DPnB Adipato	99/97	32/75	7	0,9465	Ligeramente Leve	Excelente
DPnP Adipato	99/99	36/74	7+	0,9454	Ligeramente Leve	Excelente
Succinato de butil Carbitol™	99/99	37/75	6	0,9363	Ligeramente Leve	Excelente
Maleato de hexil Cellosolve	99/99	38/75	7	0,9453	Ligeramente Leve	Excelente
Maleato de butil carbitol	99/97	38/76	6+	0,9432	Ligeramente Leve	Excelente
Benzoato de hexil Carbitol	99/99	35/73	7+	0,9408	Ligeramente Leve	Excelente
DPnB Maleato	99/97	37/75	7	0,9432	Ligeramente Leve	Excelente
DiEPH Benzoato técnico	99/97	38/76	6+	0,9463	Ligeramente Leve	Excelente
TPP Benzoato	99/99	38/75	6+	0,9400	Ligeramente Leve	Excelente
PTG Benzoato	99/99	38/76	6	0,9453	Ligeramente Leve	Excelente

Tabla 6.3 - Resultados de ensayos con revestimientos

	Frotamiento abrasivo	Eliminación de manchas hidrófoba/hidrófila	Bloque caliente 1 día	Impresión en horno 1 día	Dureza König (1/7/14 días)	Lab DPUR % retenido
Texanol™	1073	77/53	8+	8+	13/20	99,8
Dowanol™ DPnB	793	65/53	8+	9+	15/32	99,6
Optifilm™ 400	1127	71/53	8+	6+	9/11	98,5
Adipato de Butil Carbitol™	1065	57/73	8+	6	9/11	98,9
DPnB Adipato	1178	56/63	8+	6	10/13	97,2
DPnP Adipato	1059	57/53	8+	6	10/12	98,6
Succinato de butil Carbitol™	1222	56/53	8+	6	9/11	98,4
Maleato de hexil Cellosolve™	1040	68/53	8+	6	9/11	97,6
Maletato de butil Carbitol™	1172	69/53	8+	7	10/12	99,2

	Frotamiento abrasivo	Eliminación de manchas hidrófoba/hidrófila	Bloque caliente 1 día	Impresión en horno 1 día	Dureza König (1/7/14 días)	Lab DPUR % retenido
Benzoato de hexil Carbitol	1072	63/53	8+	6	9/11	98,3
DPnB Maleato	1027	71/53	8+	7	11/13	99,3
DiEPh Benzoato técnico	872	73/53	8+	5+	12/14	98,1
TPP Benzoato	1309	68/53	8+	6	10/13	98,2
PTG Benzoato	1154	68/53	8+	6	9/11	99,4

**Ejemplo 7. Rendimiento de éter ésteres y diésteres de glicol con polímeros opacos**

5 Se compararon determinados éter-ésteres y diésteres de glicol con TEXANOL™ y OPTIFILM™ 400 como agentes de coalescencia para determinar su capacidad para conservar la opacidad proporcionada por varios polímeros opacos comerciales ROPAQUE™ (polímeros en emulsión multifase que incluyen, cuando están secos, un hueco) en una formulación de ensayo convencional. Todos los auxiliares de coalescencia se añadieron a un 10 % en peso basado en los sólidos de resina. En la Tabla 7.1, valores altos representan elevada dispersión y conservación de la opacidad. Puede apreciarse que los éter ésteres y diésteres de glicol como fenil éter benzoato de dipropilenglicol (DiPPh benzoato), n-butyl éter adipato de bis-dipropilenglicol (DPnB adipato), n-propil éter adipato de bis-dipropilenglicol (DPnP adipato), n-butyl éter maleato de bis-dipropilenglicol (DPnB maleato) y pentil éter benzoato de tripropilenglicol (TPP benzoato) tuvieron un comportamiento similar a TEXANOL™ con ROPAQUE™ Dual y mejor comportamiento con ROPAQUE™ Dual, ROPAQUE™ Ultra y/o ROPAQUE™ Ultra E que OPTIFILM™ 400.

Tabla 7.1 Comportamiento con polímeros opacos

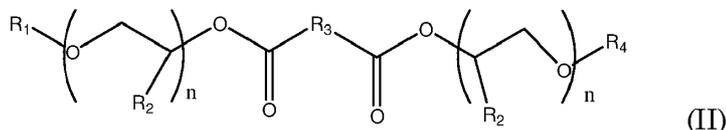
Agente de coalescencia	Polímero opaco - Dispersión relativa		
	ROPAQUE™ ULTRA E	ROPAQUE™ ULTRA	ROPAQUE™ DUAL
Texanol™	100	100	100
DiPPh Benzoato	ND	81	102
DPnB Adipato	7	ND	102
DPnP Adipato	26	ND	99
DPnB Maleato	69	ND	98
TPGPE benzoato	8	59	97
OPTIFILM™400	3	19	84
Maleato de hexil Cellosolve™	13	ND	76
Maletato de butil Carbitol™	36	ND	75

15 Determinados éter ésteres y diésteres de glicol tales como fenil éter benzoato de dipropilenglicol (DiPPh benzoato), adipato de bis-dipropilenglicol n-butyl éter (Adipato DPnB), adipato de bis-dipropilenglicol n-propil éter (Adipato DPnP), maleato de bis-dipropilenglicol n-butyl éter (Maleato DPnB) y pentil éter benzoato de tripropilenglicol (TPP benzoato) de la invención tuvieron un comportamiento similar a TEXANOL™ con ROPAQUE™ Dual y mejor comportamiento con ROPAQUE™ Dual, ROPAQUE™ Ultra y/o ROPAQUE™ Ultra E que OPTIFILM™ 400.

20

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento acuosa que comprende una dispersión polimérica acuosa y de 0,1 % a 40 % en peso, basado en el peso de dichos sólidos de la dispersión polimérica acuosa de un agente de coalescencia de éter-éster de glicol seleccionado del grupo de composiciones de Fórmula (II)



- 5 en donde R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> son, independientemente, grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, fenilo o bencilo, R<sub>2</sub> es bien hidrógeno o metilo, R<sub>3</sub> es una cadena de carbonos que comprende 3-4 átomos de carbono, y n = 1-4; y mezclas de los mismos; en donde el punto de ebullición del agente de coalescencia es mayor que 450°C a 760 mm Hg, medido como se indica en la memoria descriptiva.
- 10 2. La composición de revestimiento acuosa de la reivindicación 2, en donde dicho agente de coalescencia es adipato de bis-dipropilenglicol n-butil éter.
3. La composición de revestimiento acuosa de la reivindicación 1 o 2, en donde dicha dispersión polimérica acuosa comprende una emulsión epoxi.
- 15 4. La composición de revestimiento acuosa de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicha dispersión polimérica acuosa tiene una temperatura de formación de película mínima ("MFFT") de -5°C a 100°C, comprendiendo dicha composición de revestimiento de 0,1 % a 30 % en peso, basado en el peso de dichos sólidos de la dispersión polimérica acuosa, de dicha composición de agente de coalescencia de la reivindicación 1, , en donde una MFFT de la dispersión de polímero acuosa se mide usando ASTM D2354 una varilla de MFFT de 5 milésimas de pulgada.
- 20 5. La composición de revestimiento acuosa de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que comprende además un polímero en emulsión multifase que, cuando está seco, incluye un hueco.
6. Un método para formar un revestimiento que comprende
- (a) formar dicha composición de revestimiento acuosa de de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5;
- (b) aplicar dicha composición de revestimiento acuosa a un sustrato; y
- 25 (c) secar, o dejar secar, dicha composición de revestimiento acuosa aplicada.