



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 280 864**

51 Int. Cl.:
C09D 133/06 (2006.01)
C08F 2/20 (2006.01)
C08F 2/30 (2006.01)
A23B 4/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04013079 .1**
86 Fecha de presentación : **03.06.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1500689**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **26.01.2005**

54 Título: **Composición de revestimiento y procedimiento para su preparación.**

30 Prioridad: **24.07.2003 DE 103 33 623**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.09.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.09.2007

73 Titular/es: **Celanese Emulsions GmbH**
Frankfurter Strasse 111
61476 Kronberg/Ts., DE

72 Inventor/es: **Cabrera, Ivan y**
Renisch, Volker

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 280 864 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).

ES 2 280 864 T3

DESCRIPCIÓN

Composición de revestimiento y procedimiento para su preparación.

5 El invento se refiere a la utilización de dispersiones de (met)acrilatos, preparadas en presencia de coloides protectores con el fin de prolongar el tiempo abierto de composiciones de revestimiento, así como a su utilización para el revestimiento de alimentos.

10 La utilización de dispersiones acuosas de polímeros para la preparación de composiciones de revestimiento, es conocida de por sí.

15 Una propiedad especialmente importante en el caso de la elaboración de agentes de revestimiento es el tiempo abierto. En el caso de pinturas que se secan físicamente, se considera como tiempo abierto aquel intervalo de tiempo, dentro del cual se puede aplicar una segunda capa sobre una capa de pintura todavía húmeda, sin que después de la desecación sea visible un depósito.

20 De acuerdo con el estado de la técnica, el tiempo abierto en cada caso deseado es ajustado, por regla general, mediante una adición de glicoles o de disolventes de elevado punto de ebullición. Con frecuencia, un deseado tiempo abierto se puede conseguir ya mediante una adición de apropiados agentes coadyuvantes de formación de películas. En el caso de pinturas exentas de emisiones y de disolventes es imposible por regla general la adición de disolventes. Por lo tanto, en este caso puede resultar problemático el ajuste del tiempo abierto.

25 Un tiempo abierto situado en la región de los diez minutos es considerado como óptimo en el caso de agentes de revestimiento, puesto que en este intervalo de tiempo se pueden llevar a cabo todavía correcciones. Un tiempo abierto todavía mayor tiene como desventaja una susceptibilidad al ensuciamiento.

A partir del estado de la técnica, junto a las medidas arriba mencionadas, se conocen todavía otros métodos para influir sobre el tiempo abierto de agentes de revestimiento.

30 El documento de patente de los EE.UU. US-A-6.303.189 describe un procedimiento para aumentar el tiempo abierto de composiciones acuosas de revestimiento, en el que se emplean dispersiones acuosas de poliuretanos así como agentes de coalescencia. En Ejemplos comparativos se muestra que unas composiciones acuosas de revestimiento sobre la base de dispersiones de acrilatos, que no contienen ninguna dispersión de poliuretano, presentan un tiempo abierto manifiestamente reducido.

35 El documento de solicitud de patente europea EP-A-593.151 describe un procedimiento para aumentar el tiempo abierto, pasando a emplearse un látex y un agente de modificación, los cuales tienen unos grupos que reaccionan entre ellos.

40 A partir del documento de solicitud de patente internacional WO-A-02/32.980 se conocen agentes acuosos de revestimiento de poliuretanos, que contienen dispersiones acuosas de oligómeros de poliuretanos y tienen un tiempo abierto de por lo menos 20 minutos.

45 El documento EP-A-62.106 describe un procedimiento para la preparación de copolímeros con una resistencia elevada al agua, mediante una polimerización en emulsión en presencia de un poli(alcohol vinílico) como coloide protector.

50 A partir del documento EP-A-538.571 se conoce la preparación de dispersiones acuosas exentas de agentes emulsionantes, haciéndose reaccionar unos monómeros seleccionados en presencia de poli(alcoholes vinílicos) seleccionados, según el procedimiento de afluencia de monómeros.

55 En el caso de los procedimientos para el aumento del tiempo abierto, que se conocen a partir del estado de la técnica, a la composición de revestimiento se le añade un agente de modificación, por regla general un polímero seleccionado.

El presente invento se basó en la misión de poner a disposición una composición de revestimiento, en la que mediante medidas sencillas y sin la adición de agentes coadyuvantes especiales, se pueda hacer variar el tiempo abierto, y que se pueda utilizar para el revestimiento de alimentos.

60 La composición acuosa de revestimiento contiene

- a) una dispersión de un material sintético sobre la base de homopolímeros de (met)acrilatos y/o copolímeros de (met)acrilatos, que se ha preparado mediante una polimerización en emulsión en presencia de un coloide protector,
- 65 b) eventualmente pigmentos y/o materiales de carga, con una concentración en volumen de pigmentos (PVK, de Pigment-Volumen-Konzentration) de 0 a 30%,

ES 2 280 864 T3

- c) eventualmente agentes coadyuvantes de igualación,
- d) eventualmente agentes de coalescencia,
- 5 e) eventualmente espesantes poliméricos, y
- f) eventualmente otras sustancias aditivas de por sí usuales.

La dispersión de material sintético, que se emplea, es preparada mediante una polimerización en emulsión, en la que el monómero se añade dosificadamente de un modo continuo o discontinuo.

Es característico para la dispersión de material sintético, que se emplea, su preparación en presencia de un agente estabilizador seleccionado, o respectivamente de una mezcla de tales agentes estabilizadores, que actúa como coloide protector.

Como agentes estabilizadores se pueden emplear las sustancias poliméricas de por sí conocidas, que actúan como coloides protectores. Ejemplos de ellas son éteres de celulosa, poli(óxidos de etileno), derivados de almidones o, en particular, un poli(alcohol vinílico).

Junto a los coloides protectores se pueden emplear en el caso de la polimerización en emulsión otros agentes estabilizadores, tales como agentes emulsionantes de bajo peso molecular, p.ej. sobre la base de sulfatos, ácidos sulfónicos, ácidos carboxílicos o un poli(óxido de etileno).

Se prefieren unas dispersiones de materiales sintéticos, que han sido preparadas en ausencia de agentes emulsionantes.

Es característico el hecho de que los coloides protectores ya están presentes durante la polimerización en emulsión. Eventualmente, también después de haberse terminado la polimerización, se pueden añadir todavía coloides protectores y/o agentes emulsionantes.

De manera especialmente preferida, se emplea un poli(alcohol vinílico) como coloide protector.

Los típicos poli(alcoholes vinílicos) empleados conforme al invento tienen una media numérica del peso molecular situada en el intervalo de 14.000 a 205.000 (medida a 20°C con el método de la cromatografía de penetrabilidad en gel (GPC)) (que corresponde a la viscosidad de una solución acuosa al 4% a 20°C de 2 a 70 mPa*s; medida con el viscosímetro de caída de bola de acuerdo con Höppler, norma DIN 53015).

Un poli(alcohol vinílico) se prepara generalmente mediante saponificación de un poli(acetato de vinilo).

Un poli(alcohol vinílico) especialmente apropiado posee de manera preferida un grado de hidrólisis de 70 a 100% en moles, y su solución acuosa posee una viscosidad a 20°C de 2 a 70 mPa*s.

Otros poli(alcoholes vinílicos) apropiados pueden haber sido modificados para ser hidrófobos y respectivamente hidrófilos de una manera cualquiera.

Ejemplos de poli(alcoholes vinílicos) modificados para ser hidrófobos, que en su cadena principal contienen componentes monómeros no solubles en agua, son unos poli(alcoholes vinílicos) que contienen etileno, del tipo Exceval® de la entidad Kuraray.

Otra posibilidad es la modificación mediante reacciones de injerto junto a los grupos alcohólicos, tales como por ejemplo la acetalización parcial de los grupos alcohólicos del poli(alcohol vinílico), pudiendo los poli(alcoholes vinílicos) ser provistos de radicales arbitrarios, los cuales pueden ser o bien hidrófobos o hidrófilos, tales como por ejemplo unos poli(alcoholes vinílicos) del tipo Mowiflex® de la entidad Kuraray.

Los poli(alcoholes vinílicos), empleados conforme al invento, se disuelven preferiblemente al comienzo de la polimerización (usualmente en agua y durante dos a tres horas a por lo menos 90°C) y se disponen previamente antes de la polimerización.

La proporción total de los coloides protectores empleados antes de, y durante, la polimerización en emulsión, es típicamente de 1 a 20% en peso, de manera preferida de 2 a 12% en peso y de manera especialmente preferida de 3 a 11% en peso, referida a la cantidad total de los monómeros empleados.

En tal caso, la cantidad total del agente estabilizador y eventualmente del agente emulsionante se puede disponer previamente ya al comienzo de la polimerización en emulsión o, de manera preferida, se dispone previamente al comienzo una parte del agente estabilizador y eventualmente del agente emulsionante, y el resto se añade en una o varias etapas, o de una manera continua, después del comienzo de la polimerización. La adición puede efectuarse por separado o en común con otros componentes, tales como monómeros y/o agentes iniciadores.

ES 2 280 864 T3

La dispersión de material sintético sobre la base de (met)acrilatos, que se emplea, se deriva de acrilatos y/o metacrilatos, que eventualmente son obtenibles con otros monómeros copolimerizables con ellos, en particular hidrocarburos insaturados etilénicamente y/o pequeñas cantidades de comonómeros iónicos, insaturados etilénicamente, mediante una polimerización en emulsión por radicales.

5

En el caso de los acrilatos se trata típicamente de ésteres del ácido acrílico con alcoholes, de manera preferida con alcoholes que tienen de uno a doce, de manera preferida de uno a ocho, y en particular de uno a cuatro, átomos de carbono, tales como en particular metanol, etanol, n-butanol, iso-butanol o 2-etil-hexanol.

10 Monómeros preferidos de este tipo son los ésteres metílico, etílico, n-butílico, iso-butílico y 2-etil-hexílico del ácido acrílico.

15 En los casos de los metacrilatos se trata típicamente de ésteres del ácido metacrílico con alcoholes, de manera preferida con alcoholes que tienen de uno a doce, de manera preferida de uno a ocho, y en particular de uno a cuatro, átomos de carbono, tales como en particular metanol, etanol, n-butanol, iso-butanol o 2-etil-hexanol.

Monómeros preferidos de este tipo son los ésteres metílico, etílico, n-butílico, iso-butílico y 2-etil-hexílico del ácido metacrílico.

20 Junto a estos ésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico, las dispersiones de materiales sintéticos, empleadas conforme al invento, se pueden derivar todavía de otros ésteres de ácidos mono- y di-carboxílicos insaturados monoetilénicamente en α,β , tal como p.ej. de ésteres del ácido maleico y del ácido itacónico con los alcoholes arriba mencionados.

25 Junto a esto, las dispersiones de materiales sintéticos, que se emplean, pueden contener pequeñas cantidades de unidades derivadas de comonómeros iónicos etilénicamente insaturados, por ejemplo de ácidos mono- y di-carboxílicos insaturados monoetilénicamente en α,β , tal como p.ej. de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y ácido itacónico y sus sales solubles en agua.

30 La proporción de estas unidades derivadas de comonómeros iónicos etilénicamente insaturados, es por regla general menor que 2% en peso, referida a la cantidad total de los monómeros.

Junto a los ésteres de ácidos (met)acrílicos, las dispersiones de materiales sintéticos, que se emplean, tienen preferiblemente otras unidades adicionales, que se derivan de hidrocarburos insaturados etilénicamente.

35

En este caso se trata por regla general de hidrocarburos insaturados en α,β , aromáticos o alifáticos, eventualmente sustituidos con halógenos, tales como eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, α -metil-estireno, o-cloro-estireno, siendo preferidos el eteno y el estireno.

40 Además, se pueden emplear ésteres de alcohol vinílico con ácidos monocarboxílicos que tienen de uno a dieciocho átomos de carbono, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo y ésteres vinílicos de ácidos versáticos.

45 Por lo demás, se pueden emplear también nitrilos de ácidos carboxílicos insaturados monoetilénicamente en α,β , tales como acrilonitrilo; y/o dienos conjugados con cuatro a ocho átomos de carbono, tales como 1,3-butadieno e isopreno.

50 Los ésteres de ácidos (met)acrílicos y los hidrocarburos etilénicamente insaturados constituyen por regla general los monómeros principales, los cuales, referido a la cantidad total de los monómeros que se han de polimerizar según el procedimiento de la polimerización en emulsión acuosa por radicales, reúnen en ellos normalmente una proporción de más de 50% en peso.

Por regla enteramente general, estos monómeros tienen, en condiciones normales (a 25°C, 1 atm), solamente una solubilidad en agua desde moderada hasta pequeña.

55

Evidentemente, se pueden añadir otros comonómeros, que modifican de una manera deliberada las propiedades. Tales monómeros se incorporan en la polimerización en un caso normal solamente como monómeros modificadores en unas proporciones, referidas a la cantidad total de los monómeros que se han de polimerizar, de menos que 50% en peso, por regla general de 0,5 a 20, de manera preferida de 1 a 10% en peso.

60

Los monómeros, que usualmente aumentan la resistencia interna de las películas formadas a partir de las dispersiones acuosas de polímeros, tienen normalmente por lo menos un grupo epoxi, hidroxilo, N-metilol o carbonilo, o por lo menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados, no conjugados.

65 Ejemplos de esto son N-alquilol-amidas de ácidos carboxílicos insaturados monoetilénicamente en α,β que tienen de tres a diez átomos de carbono, entre los cuales son especialmente preferidos la N-metilol-acrilamida y la N-metilol-metacrilamida, así como sus ésteres con alcoholes que tienen de uno a cuatro átomos de carbono. Junto a esto, entran

ES 2 280 864 T3

en consideración también monómeros que tienen dos radicales vinilo, monómeros que tienen dos radicales vinilideno, así como monómeros que tienen dos radicales alqueno.

5 Son especialmente ventajosos en este contexto los di-ésteres de alcoholes divalentes con ácidos monocarboxílicos insaturados monoetilénicamente en α,β , entre los cuales son preferidos los ácidos acrílico y metacrílico.

10 Ejemplos de tales monómeros que tienen dos dobles enlaces etilénicamente insaturados, no conjugados, son los diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicoles tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato de 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilatos de 1,4-butilenglicol y dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilatos de 1,4-butilenglicol, así como divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, metilen-bisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo o cianurato de trialilo.

15 En este contexto son de importancia especial también los ésteres hidroxialquílicos C_1-C_9 del ácido metacrílico y del ácido acrílico, tales como los acrilatos y metacrilatos de n-hidroxietilo, n-hidroxipropilo o n-hidroxibutilo, así como compuestos tales como diacetona-acrilamida, y el acrilato y respectivamente el metacrilato de acetilacetoxietilo.

20 Además, se pueden utilizar también monómeros orgánicos de silicio de la fórmula general $R^3Si(CH_3)_{0-2}(OR^4)_{3-1}$ teniendo R^3 el significado de $CH_2=CR^4-(CH_2)_{0-1}$ o $CH_2=CR^5CO_2-(CH_2)_{1-3}$, siendo R^5 un radical alquilo sin ramificar o ramificado, eventualmente sustituido, con tres a doce átomos de carbono, que eventualmente puede estar interrumpido por un grupo de éter, y representando R^4 H o CH_3 .

25 Ejemplos de esto son vinilmetil-dimetoxi-silano, vinilmetil-dietoxi-silano, vinilmetil-di-n-propoxi-silano, vinilmetil-di-iso-propoxi-silano, vinilmetil-di-n-butoxi-silano, vinilmetil-di-sec.-butoxi-silano, vinilmetil-di-terc.-butoxi-silano, vinilmetil-di-(2-metoxi-isopropilo)-silano y vinilmetil-dietiloxi-silano.

30 Los monómeros antes mencionados se incorporan en la polimerización la mayor parte de las veces en unas proporciones de 0,2 a 10% en peso, referidas a la cantidad total de los monómeros que se han de polimerizar.

35 La preparación de dispersiones acuosas de polímeros se ha descrito con anterioridad muchas veces y por lo tanto es conocida para un experto en la especialidad [compárese p.ej. la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering [Enciclopedia de Ciencia e Ingeniería de los Polímeros], volumen 8, páginas 659 y siguientes (1987)].

40 Ella se efectúa mediante una polimerización en emulsión de por lo menos un éster de ácido (met)acrílico y eventualmente de otros monómeros etilénicamente insaturados, en presencia de un agente iniciador de la polimerización, preferiblemente soluble en agua, así como en presencia de coloides protectores, eventualmente de agentes emulsificantes y de otros usuales materiales aditivos.

45 Por regla general, en este caso la adición de los monómeros se efectúa mediante afluencia continua.

La polimerización de los monómeros etilénicamente insaturados se efectúa en presencia de por lo menos un agente iniciador para la polimerización por radicales de los monómeros etilénicamente insaturados.

50 Como agentes iniciadores para la polimerización por radicales, con el fin de iniciar y proseguir la polimerización durante la preparación de las dispersiones, entran en consideración todos los agentes iniciadores conocidos, que están en situación de comenzar una polimerización en emulsión acuosa por radicales.

55 Puede tratarse en estos casos tanto de peróxidos, tales como p.ej. peroxodisulfatos de metales alcalinos, como también de compuestos azoicos.

Como agentes iniciadores de la polimerización, se pueden utilizar también los denominados agentes iniciadores redox, que se componen de por lo menos un agente de reducción orgánico y/o inorgánico, y de por lo menos un peróxido y/o un hidroperóxido, tal como p.ej. hidroperóxido de terc.-butilo, con compuestos de azufre, tales como p.ej. la sal de sodio del ácido hidroximetano-sulfínico, sulfito de sodio, bisulfito de sodio, tiosulfato de sodio y un aducto de acetona y un bisulfito, o de peróxido de hidrógeno con ácido ascórbico; como otros agentes de reducción, que forman radicales con peróxidos, se pueden emplear también azúcares reductores.

60 También se pueden utilizar sistemas combinados, que contienen una pequeña cantidad de un compuesto metálico soluble en el medio de polimerización, cuyo componente metálico puede aparecer en varias etapas de valencia, tales como p.ej. una mezcla de ácido ascórbico, sulfato de hierro(II) y peróxido de hidrógeno, utilizándose, en vez de ácido ascórbico, también con frecuencia la sal de sodio del ácido hidroximetano-sulfínico, un aducto de acetona y un bisulfito, sulfito de sodio, hidrógeno-sulfito de sodio o bisulfito de sodio y, en vez de peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos tales como hidroperóxido de terc.-butilo o peroxodisulfatos de metales alcalinos y/o peroxodisulfato de amonio. En vez de los mencionados aductos de acetona y bisulfitos, se pueden emplear también otros aductos de bisulfitos que son conocidos para un experto en la especialidad, tal como se describen por ejemplo en el documento EP-A-778.290 y en las citas bibliográficas mencionadas allí.

ES 2 280 864 T3

Otros agentes iniciadores preferidos son peroxodisulfatos, tales como p.ej. peroxodisulfato de sodio.

La proporción de los agentes iniciadores o de las combinaciones de agentes iniciadores, que se emplean en el caso de la polimerización en emulsión, fluctúa en el marco de lo que es usual para polimerizaciones en emulsiones acuosas. Por regla general, la proporción del agente iniciador empleado no superará un 5% en peso, referido a la cantidad total de los monómeros que se han de polimerizar.

De manera preferida, la proporción de los agentes iniciadores empleados, referida a la proporción total de los monómeros que se han de polimerizar, es de 0,05 a 2,0% en peso.

En tal caso, la cantidad total del agente iniciador se puede disponer previamente ya al comienzo de la polimerización en emulsión o, de manera preferida, se dispone previamente al comienzo una parte del agente iniciador y el resto se añade en una o varias etapas o de una manera continua después del comienzo de la polimerización. La adición puede efectuarse por separado o en común con otros componentes, tales como monómeros y/o agentes estabilizadores.

El peso molecular de los polímeros en emulsión de las dispersiones acuosas de materiales sintéticos se puede ajustar mediante adición de pequeñas cantidades de una o varias sustancias que regulan el peso molecular. Estos denominados "agentes reguladores" se emplean por lo general en una proporción de hasta 2% en peso, referida a los monómeros que se han de polimerizar. Como "agentes reguladores" se pueden emplear todas las sustancias que son conocidas para un experto en la especialidad. Se prefieren p.ej. tio-compuestos orgánicos, silanos, alcoholes alílicos y aldehídos.

Además de esto, la dispersión acuosa de un material sintético puede contener todavía una serie de otras sustancias adicionales, tales como por ejemplo plastificantes, agentes conservantes, agentes para el ajuste del valor del pH y/o antiespumantes.

La temperatura de polimerización es por lo general de 20 a 150°C, y de manera preferida de 60 a 120°C. La polimerización tiene lugar eventualmente bajo presión.

A continuación de la reacción de polimerización propiamente dicha, puede ser deseable y/o necesario estructurar la dispersión acuosa de material sintético, que se ha obtenido, de una manera ampliamente exenta de portadores de olor, tales como p.ej. monómeros residuales y otros componentes orgánicos volátiles. Esto puede conseguirse de una manera de por sí conocida, por ejemplo físicamente, mediante eliminación por destilación (en particular a través de una destilación con vapor de agua) o mediante barrido con un gas inerte. Además, la disminución del contenido de los monómeros residuales puede efectuarse también químicamente mediante una polimerización posterior por radicales, en particular mediante la acción de sistemas de agentes iniciadores redox, tales como los que se describen p.ej. en el documento de solicitud de patente alemana DE-A-4.435.423. Se prefiere una polimerización posterior con un sistema un sistema de agentes iniciadores redox a base de por lo menos un peróxido orgánico así como de un sulfito orgánico y/o inorgánico.

Es especialmente preferida una combinación de métodos físicos y químicos, realizándose que, después de una disminución del contenido de monómeros residuales mediante una polimerización química posterior, la disminución adicional del contenido de monómeros residuales se efectúa mediante métodos físicos hasta preferiblemente < 1.000 ppm, de manera especialmente preferida hasta < 500 ppm, en particular hasta < 100.

Los componentes monómeros se pueden disponer previamente o añadir dosificadamente de manera conveniente durante la polimerización de una manera uniforme o en perfiles de adición dosificada.

La polimerización en emulsión se lleva a cabo usualmente a un valor del pH en el intervalo de menor/igual que 9. Para el ajuste del valor del pH de la dispersión del polímero se pueden emplear en principio sistemas tamponadores, tales como por ejemplo acetato de sodio.

Preferiblemente, es favorable un intervalo de pH de 2 a 9, se prefiere un valor del pH situado en el intervalo entre 3 y 8.

El contenido de materiales sólidos del componente a) de las dispersiones empleadas de materiales sintéticos, está situado típicamente entre 40 y 80% en peso, de manera preferida entre 50 y 75% y de manera especialmente preferida entre 50 y 70%. Los datos de pesos se refieren en tales casos a la masa total de la dispersión.

Como componente b) se pueden emplear los pigmentos y/o los materiales de carga de por sí conocidos para el empleo en composiciones de revestimiento. En tales casos, se trata de materiales sólidos sobre una base inorgánica y/u orgánica, que se emplean preferiblemente en forma de polvos. Como pigmentos se entienden, en el marco de esta memoria descriptiva, unos materiales sólidos que tienen un índice de refracción mayor o igual que 1,75. Como materiales de carga se entienden, en el marco de este invento, unos materiales sólidos que tienen un índice de refracción menor que 1,75.

Ejemplos de pigmentos son óxidos metálicos, en particular dióxido de titanio.

ES 2 280 864 T3

Ejemplos de materiales de carga son óxidos y/o sulfatos de metales alcalino-térreos, en particular carbonato de calcio o sulfato de bario.

5 Los pigmentos y/o los materiales de carga se presentan, caso de que existan, en la composición de revestimiento en unas concentraciones en volumen de pigmentos (PVK) de hasta 30%. Esto corresponde a un volumen máximo de 30 partes, referido a 100 partes del revestimiento seco.

10 Son especialmente preferidas unas composiciones de revestimiento, que contienen pigmentos y/o materiales de carga, que de manera exclusiva son finamente divididos y tienen unos tamaños medios de granos D_{50} menores o iguales que $0,4 \mu\text{m}$, de manera preferida de $0,1$ a $0,4 \mu\text{m}$, de manera muy especialmente preferida de $0,2$ a $0,3 \mu\text{m}$.

15 Como componente c) se pueden emplear los agentes coadyuvantes de igualación de por sí conocidos. En este caso se trata de disolventes orgánicos miscibles con agua, de manera preferida de alcoholes plurivalentes miscibles con agua, cuyos grupos alcohólicos pueden estar parcialmente eterificados. De manera preferida se emplean 1,2-propilenglicol, metildiglicol y butildiglicol.

Por el concepto de "miscible con agua" se entiende dentro del marco de esta memoria descriptiva que el agente coadyuvante de igualación es miscible con agua a 20°C en cualquier relación.

20 Como componente d) se pueden emplear los agentes de coalescencia de por sí conocidos. En estos casos se trata de disolventes orgánicos no miscibles o poco miscibles con agua, preferiblemente de alcoholes plurivalentes (parcialmente) esterificados y/o (parcialmente) eterificados, no miscibles o poco miscibles con agua. En este caso se puede tratar de diésteres, ésteres-alcoholes, diéteres, éter-alcoholes o alcohol-éter-ésteres, derivados de alcoholes plurivalentes. Ejemplos de ellos son monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, etilenglicol-2-etil-hexil-éter, etilenglicol-butil-éter, etilenglicol-propil-éter, di(propilenglicol)-monopropil-éter, tri(propilenglicol)-monopropil-éter, di(propilenglicol)-monobutil-éter, tri(propilenglicol)-monobutil-éter, acetato de butildiglicol, éster di-isobutílico de ácido adípico, éster di-isobutílico de ácido glutárico, éster di-isobutílico de ácido succínico o mezclas de dos o más de estos compuestos. Dentro del concepto de "poco miscible con agua" se ha de entender, en el marco de esta memoria descriptiva, una miscibilidad con agua a 20°C de menos que 10% en peso, de manera preferida de menos que 6,5% en peso, a 20°C .

30 Como componente e) se pueden emplear los agentes espesantes poliméricos de por sí conocidos. En este caso se trata de dispersiones de poliuretanos o poliacrilatos, modificadas para ser hidrófobas, tal como de los productos Mowilith® LDM 7002 o Mowilith® VDM 7000.

35 Como otros materiales aditivos f) entran en cuestión agentes dispersantes, agentes humectantes, antiespumantes o tampones.

40 En una forma preferida de realización, la composición de revestimiento contiene por lo menos un pigmento, en particular por lo menos un pigmento blanco, tal como dióxido de titanio.

Para la preparación de las composiciones acuosas de revestimiento, los componentes a) y eventualmente b) y/o eventualmente c) y/o eventualmente d) y/o eventualmente e) y/o eventualmente f) se combinan de una manera de por sí conocida.

45 El componente d) (agente de coalescencia) se emplea preferiblemente cuando la temperatura mínima de formación de película (MFT) de la composición de revestimiento sin agente de coalescencia está situada por encima de la temperatura ambiente.

50 Un procedimiento para la preparación de la composición acuosa de revestimiento, arriba definida, comprende las medidas de:

- i) efectuar una polimerización en emulsión de acrilatos y/o metacrilatos, eventualmente con hidrocarburos etilénicamente insaturados, en una fase acuosa y en presencia de un coloide protector,
- 55 ii) eventualmente efectuar una adición de un pigmento y/o de un material de carga, y/o de un agente coadyuvante de igualación y/o de un agente de coalescencia, y/o de un espesante polimérico y/o de materiales aditivos, al polímero en emulsión acuosa.

60 Las composiciones de revestimiento son apropiadas de una manera especial para el revestimiento de superficies de cualquier tipo. Ellas encuentran empleo en particular como pinturas o como revestimientos de alimentos.

Los siguientes Ejemplos explican el invento.

Ejemplo 1

65 En un reactor de polimerización, equipado con disposiciones de adición dosificada y con un sistema de regulación de la temperatura, se añadieron dosificadamente 7 T (partes) de un PVA (poli(alcohol vinílico), como una solución acuosa al 20%), 13 P de agua, 0,14 P de dodecanotiol, 0,05 P de hidroperóxido de butilo terciario y 0,04 P de ácido

ES 2 280 864 T3

ascórbico. A 70°C se añadió dosificadamente, en el transcurso de 3 horas, una mezcla de 4,7 P de un PVA (como una solución acuosa al 20%), 0,6 P de ácido acrílico, 23,3 P de MMA (metacrilato de metilo), 23,3 P de BuA (acrilato de butilo) y 21 P de agua. Paralelamente a esto, se añadieron dosificadamente en cada caso una solución de 0,2 P de hidroperóxido de butilo terciario en 1,4 P de agua y una solución de 0,15 P de ácido ascórbico en 1,7 P de agua. A los 30 minutos después del final de la adición dosificada, se añadió dosificadamente en 30 minutos una solución de 0,03 P de ácido ascórbico en 0,37 P de agua. Después de un período de tiempo de polimerización posterior de 1,5 horas en total, se añadieron a 60°C 0,05 P de hidroperóxido de butilo terciario en 0,35 P de agua y 0,07 P de formaldehído-sulfoxilato de sodio en 0,66 P de agua. A < 30°C se neutralizó con 1,26 P de una solución de hidróxido de sodio (como una solución acuosa al 10%).

Una dispersión de acrilato puro, estabilizada solamente con un poli(alcohol vinílico), mostró una proporción de materiales sólidos de 50,2% y una temperatura de transición vítrea T_g de 16,6°C.

La distribución de tamaños de partículas tenía un diámetro medio d_w de 278 nm y un valor de d_w/d_n de 1,89.

En este caso, como el valor de d_n ha de entenderse la media numérica, (en inglés number length mean) y como el valor de d_w ha de entenderse la media ponderada (en inglés De Broucker mean). Estos valores se describen en la bibliografía, por ejemplo en NF X11-632-2 así como en NF ISO 9276-2 de 1.6.00.

Los valores para d_n y d_w indicados en esta memoria descriptiva, se determinaron con ayuda de una espectroscopia en aerosol con láser de Ar. Este método ha sido descrito p.ej. por J.P. Fischer y E. Nölken en Prod. Colloid & Polymer Sci., 77, 180 (1988).

Ejemplo 2

El modo de proceder es como en el Ejemplo 1, pero se dispusieron previamente 13 P de agua, 0,05 P de dodecanotiol, 0,05 P de hidroperóxido de butilo terciario y 0,04 P de ácido ascórbico. A 70°C se añadió dosificadamente una mezcla de 11,7 P de un PVA (como una solución acuosa al 20%), 0,6 P de ácido acrílico, 24,1 P de estireno, 23,1 P de BuA (acrilato de butilo) y 23,6 P de agua.

Esta dispersión de estireno y un acrilato, estabilizada solamente con un poli(alcohol vinílico), mostró una proporción de materiales sólidos de 50,2% y una temperatura de transición vítrea T_g , así como una temperatura mínima de formación de película MFT, en cada caso, de 23,2°C.

La distribución de tamaños de partículas tenía un valor de d_w de 336 nm y la d_w/d_n tenía un valor de 2,335.

Ejemplo 3

En un reactor de polimerización equipado con disposiciones para adición dosificada y con un sistema de regulación de la temperatura, se dispusieron previamente 24,6 P de agua y 0,02 P de APS (peroxodisulfato de amonio). A 80°C se añadió dosificadamente en 3,5 horas una mezcla de 1,3 P de tri-terc.-butil-fenil-éter-sulfato, 1,3 P de ácido metacrílico, 22,6 P de MMA (metacrilato de metilo), 21,3 P de BuA (acrilato de butilo) y 25,5 P de agua. A los 30 minutos después del final de la adición dosificada, se neutralizó en caliente con 0,9 P de amoníaco. Después de un período de tiempo de polimerización posterior de 1 hora en total, se neutralizó en frío nuevamente con 0,9 P de amoníaco (como una solución acuosa al 12,5%) a un pH de 8,5-9. La dispersión de acrilato puro, estabilizada solamente con agentes emulsionantes, tenía una proporción de materiales sólidos de 46% y una temperatura de transición vítrea de 27°C. El tamaño de partículas fue de $d_w = 361$ nm y la d_w/d_n fue de 2,900.

Ejemplo 4

El modo de proceder es como en el Ejemplo 1, pero se dispusieron previamente 19,6 P de agua, 0,3 P de tri-terc.-butil-fenil-éter-sulfato (como una solución acuosa al 12,5%) y 0,02 P de APS (peroxodisulfato de amonio). A 80°C se añadió dosificadamente en 3,5 horas una mezcla de 0,9 P de tri-terc.-butil-fenil-éter-sulfato (como una solución acuosa al 50%), 1,3 P de ácido metacrílico, 22 P de MMA, 20,7 P de BuA y 21,3 P de agua. A los 30 minutos después del final de la adición dosificada, se neutralizó en caliente con 0,9 P de amoníaco (como una solución acuosa al 12,5%). Después de un período de tiempo de polimerización posterior de 1 hora en total, se neutralizó en frío nuevamente con 0,9 P de amoníaco (como una solución acuosa al 12,5%) a un pH de 8,5-9 y como adición posterior se añadieron 10,7 P de un PVA (como una solución acuosa al 20%). La dispersión de acrilato puro tenía una proporción de materiales sólidos de 48% y una temperatura de transición vítrea de 28°C. El tamaño de partículas fue de $d_w = 119$ nm y la d_w/d_n fue de 1,076.

Ejemplo 5

El modo de proceder es como en el Ejemplo 1, pero se dispusieron previamente 19,6 P de agua, 0,3 P de tri-terc.-butil-fenil-éter-sulfato y 0,02 P de peroxodisulfato de amonio. A 80°C se añadió dosificadamente en 3,5 horas una mezcla de 0,9 P de tri-terc.-butil-fenil-éter-sulfato (al 50%), 1,3 P de ácido metacrílico, 22 P de metacrilato de etilo, 20,7 P de acrilato de butilo y 21,3 P de agua. A los 30 minutos después del final de la adición dosificada, se neutralizó en caliente con 0,9 P de amoníaco (al 12,5%). Después de un período de tiempo de polimerización posterior

ES 2 280 864 T3

de 1 hora en total, se neutralizó en frío nuevamente con 0,9 P de amoníaco (al 12,5%) a un pH de 8,5-9. La dispersión de acrilato puro, estabilizada solamente con agentes emulsionantes, tenía una proporción de materiales sólidos de 46% y una temperatura de transición vítrea de 28°C. El tamaño de partículas, determinado de acuerdo con el método de aerosol con láser fue de $d_w = 110$ nm con una distribución d_w/d_n de 1,093.

5

Ejemplo 6

El modo de proceder es como en el Ejemplo 1, pero se dispusieron previamente 19,7 P de agua, 1,2 P de un nonilfenol-poliglicol-éter con 30 unidades de OE (al 20%), 0,3 P de un sulfato de un polímero de bloques de óxido de etileno y de óxido de propileno con 20 unidades de OE (al 50%) y 0,027 P de peroxodisulfato de amonio. A 80°C se añadió dosificadamente en 4 horas una mezcla de 24,3 P de estireno, 20,7 P de acrilato de 2-etil-hexilo, 1,9 P de ácido metacrílico, 1,1 P de metacrilamida en 17,5 P de agua y 6 P de un nonilfenol-poliglicol-éter con 30 unidades de OE (al 20%), 1,4 P de un sulfato de un polímero de bloques de óxido de etileno y de óxido de propileno con 20 unidades de OE (al 50%) y 0,05 P de APS. A los 15 minutos después del final de la adición dosificada de monómeros, se añadieron dosificadamente 0,12 P de peroxodisulfato de amonio en 1,1 P de agua y 0,067 P de bisulfito de Na en 1,2 P de agua. Después de un período de tiempo de polimerización posterior de 1 h en total, se neutralizó con 1,8 P de amoníaco (al 12,5%) y se enfrió.

La dispersión de estireno y un acrilato, estabilizada solamente con agentes emulsionantes, tenía una proporción de materiales sólidos de 50% y una temperatura de transición vítrea de 19°C. El tamaño de partículas, determinado de acuerdo con el método de aerosol con láser fue de $d_w = 129$ nm con una distribución d_w/d_n de 1,041.

Ensayos técnicos de aplicaciones

Las dispersiones preparadas de acuerdo con el procedimiento arriba descrito fueron elaboradas en la receta de una pintura brillante que se describe seguidamente, y se sometieron a un ensayo técnico de aplicación.

Como receta de una pintura brillante se utilizó una formulación para revestimientos en dispersión, con un carácter similar al de un barniz (definición de acuerdo con la norma DIN 55945, 1999-07). La concentración en volumen de pigmento (PVK) de la formulación estaba situada en < 20%.

La pintura brillante en dispersión se preparó de acuerdo con la siguiente receta (PP = partes en peso):

se mezclaron

35

242 PP de agua

242 PP de 1,2-propilenglicol

40

52 PP de Dispex GA 40 (producto comercial de la entidad Ciba Speciality Chemicals; agente dispersante que contiene una sal de amonio de un copolímero de ácido acrílico)

10 PP de AMP 90 (2-amino-2-metil-i-propanol)

45

20 PP de un antiespumante BYK 022

20 PP de un biocida Mergal K7,

se incorporaron mediando agitación 2.079 PP de dióxido de titanio Kronos 2190, y a continuación se dispersaron con un aparato disolventador con una velocidad periférica de por lo menos 14 m/s junto al disco dentado durante 20 minutos. Después del enfriamiento de la masa triturada de pigmento se mezclaron

185 PP de una dispersión de agente aglutinante

55

80 PP de una masa triturada de pigmento mediando agitación

Durante la agitación adicional a una velocidad moderada de agitación se añadieron

1,8 PP de amoníaco (al 25%)

60

18,6 PP de 1,2-propilenglicol

4,6 PP de Texanol (producto comercial de la entidad Eastman Chemicals; un disolvente que contiene monoisobutirato de 2,2,2-trimetil-1,3-pentanodiol),

65

y al final la mezcla de agente espesante de

10,1 PP de Mowilith LDM 7002 (aproximadamente al 18% en agua).

ES 2 280 864 T3

Las composiciones de revestimiento preparadas eran estables en almacenamiento y mostraron sorprendentemente unos resultados positivos en cuanto al tiempo abierto y en la resistencia al apelmazamiento (en inglés blocking).

5 La comprobación del tiempo abierto junto a la arista de una película de pintura (en inglés wet edge open time) se llevó a cabo de acuerdo con el siguiente método.

10 La pintura de barniz que se había de comprobar fue aplicada con una rasqueta de caja de 100 μm sobre un sustrato no absorbente. Inmediatamente después de esto, se puso en marcha un cronómetro. El sustrato fue fijado en posición vertical y con una brocha para barniz, saturada con pintura, se pintó después de tres minutos doce veces de izquierda a derecha horizontalmente con una ligera presión de apriete.

Este proceso se repitió cada tres minutos hasta la desecación de la película de pintura.

15 El final del tiempo abierto se había alcanzado tan pronto como se hizo manifiestamente visible un depósito junto a la arista de pintura.

La resistencia al apelmazamiento, o el "blocking", es una medida para la pegajosidad superficial de dos películas de pintura prensadas una sobre otra, tal como aparece por ejemplo entre una ventana y un marco.

20 La determinación de la resistencia al apelmazamiento se llevó a cabo de la siguiente manera.

25 Con una rasqueta en espiral de 50 μm , la pintura que se había de ensayar se aplicó sobre una tarjeta de contraste (Leneta®). A continuación se dejó que la tarjeta de contraste, así revestida, se secase durante 24 horas en un clima normalizado (23°C, una humedad relativa de 50%). Las tarjetas de contraste secadas se cortaron en tiras, y éstas se colocaron una sobre otra de manera cruzada con la cara revestida, de manera tal que resultó una superficie definida de contacto de las películas de pintura. Estas superficies de contacto fueron cargadas durante una hora con peso de 2 kg a la temperatura ambiente.

30 La fuerza de peso, que se necesitó a continuación para separar las películas de pintura (en g/sqinch, correspondientemente a g/6,76 cm²) sirvió como medida de la resistencia al apelmazamiento. Un valor tanto más bajo apunta a una resistencia al apelmazamiento tanto mejor.

35 Las dispersiones de los Ejemplos mostraron en comparación con unas dispersiones patrones en una receta seleccionada de pintura brillante, desde una duplicación hasta una triplicación del tiempo abierto y una división a la mitad de los resultados del apelmazamiento. Los resultados se representan en la siguiente Tabla.

TABLA

Ejemplo N°	Monómero y estabilización	Tiempo abierto (min)	Blocking (g/6,76 cm ²)
I	Acrilato con PVA ^{1), 2)}	13	1.100
V-I	Acrilato con agente emulsionante ³⁾	4	3.000
II	Estireno/acrilato con PVA ^{1), 4)}	10	1.600
V-II	Estireno/acrilato con agente emulsionante ⁵⁾	4	2.500

55 ¹⁾ PVA = Poli(alcohol vinílico)

²⁾ Dispersión de acrilato puro, estabilizada con un PVA según el Ej. 1

60 ³⁾ Dispersión de acrilato puro, estabilizada con agentes emulsionantes según el Ej. 3

⁴⁾ Dispersión de estireno y acrilato, estabilizada con un PVA según el Ej. 2

⁵⁾ Dispersión de estireno y acrilato, estabilizada con agentes emulsionantes, según el Ej.

65 6.

Los siguientes ensayos muestran la influencia de los más diferentes sistemas de agentes estabilizadores sobre el tiempo abierto y sobre el comportamiento de apelmazamiento.

ES 2 280 864 T3

Para el Ejemplo V-III se empleó una dispersión de acrilato puro finamente dividida, estabilizada con un agente emulsionante, según el Ejemplo 5, que tenía un valor de d_w de 110 nm.

5 Para el Ejemplo V-IV se empleó una dispersión de acrilato puro, de partículas gruesas, estabilizada con un agente emulsionante, según el Ejemplo 3, que tenía un valor de d_w de 350 nm.

10 Para el Ejemplo V-V se empleó una dispersión de acrilato puro finamente dividida, estabilizada con un coloide protector según el Ejemplo 4, que tenía un valor de d_w de 120 nm y en cuyo caso el coloide protector se había añadido después de la preparación de la dispersión.

15 Para el Ejemplo III se empleó una dispersión de acrilato puro, estabilizada con un coloide protector, según el Ejemplo 1, que tenía un valor de d_w de 270 nm y en cuyo caso el coloide protector se había añadido durante la preparación de la dispersión.

La determinación del tiempo abierto y del comportamiento de apelmazamiento se efectuó tal como arriba se ha descrito.

Los ensayos se llevaron a cabo con la receta de ensayo para pinturas brillantes, que arriba se ha descrito.

20 Los resultados están representados en la siguiente Tabla.

Ejemplo N°	Monómero y estabilización	Tiempo abierto (min)	Blocking (g/6,76 cm ²)
V-III	Acrilato con agente emulsionante ¹⁾	3	548
V-IV	Acrilato con agente emulsionante ²⁾	4	188
V-V	Acrilato con PVA añadido posteriormente ^{3), 4)}	3	772
III	Acrilato con PVA ^{3), 5)}	7	342

40 ¹⁾ Dispersión de acrilato puro, estabilizada con agentes emulsionantes

²⁾ Dispersión de acrilato puro, estabilizada con agentes emulsionantes, y distribución más amplia que la del V-III

45 ³⁾ PVA = Poli(alcohol vinílico)

⁴⁾ Dispersión de acrilato puro, estabilizada con un PVA; dispersión como la del Ejemplo 3

50 ⁵⁾ Dispersión de acrilato puro, estabilizada con un PVA.

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Utilización de dispersiones de (met)acrilatos, preparadas en presencia de coloides protectores, para la prolongación del tiempo abierto de composiciones de revestimiento.

2. Utilización de dispersiones de (met)acrilatos, preparadas en presencia de coloides protectores, para el revestimiento de alimentos.

10 3. Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizada** porque se emplea una composición acuosa de revestimiento, que contiene

15 a) una dispersión de un material sintético sobre la base de homopolímeros de (met)acrilatos y/o copolímeros de (met)acrilatos, que ha sido preparada mediante una polimerización en emulsión en presencia de un coloide protector,

b) eventualmente pigmentos y/o materiales de carga, con una concentración en volumen de pigmento (PVK) de 0 a 30%,

20 c) eventualmente agentes coadyuvantes de igualación,

d) eventualmente agentes de coalescencia,

25 e) eventualmente espesantes poliméricos, y

f) eventualmente otras sustancias aditivas de por sí usuales.

30 4. Utilización de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizada** porque el componente a) se selecciona entre el conjunto que se compone de homo- o co-polímeros que se derivan de ésteres del ácido acrílico con alcoholes alifáticos univalentes con uno a diez átomos de carbono, de homo- o co-polímeros que se derivan de ésteres del ácido metacrílico con alcoholes alifáticos univalentes con uno a diez átomos de carbono, y de copolímeros que se derivan de ésteres del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico con alcoholes alifáticos univalentes con uno a diez átomos de carbono y con hidrocarburos etilénicamente insaturados, en particular con etileno y/o estireno.

35 5. Utilización de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizada** porque el coloide protector para la preparación del componente a) es un poli(alcohol vinílico).

40 6. Utilización de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizada** porque el componente c) es un alcohol plurivalente miscible con agua, en particular 1,2-propilenglicol.

7. Utilización de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizada** porque el componente d) es un disolvente orgánico no miscible o poco miscible con agua, con el que se disminuye la temperatura mínima de formación de película, en particular un alcohol plurivalente (parcialmente) esterificado y/o (parcialmente) eterificado.

45 8. Utilización de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizada** porque el componente e) es un poliuretano modificado para ser hidrófobo y/o un poliacrilato modificado para ser hidrófobo.

9. Utilización de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizada** porque la composición acuosa de revestimiento contiene adicionalmente como componente b) por lo menos un pigmento y/o por lo menos un material de carga.

50 10. Utilización de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizada** porque están contenidos solamente pigmentos y/o materiales de carga, que tienen unos tamaños medios de granos D_{50} iguales o menores que $0,4 \mu\text{m}$.

55 11. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque la composición de revestimiento es una pintura.

60

65