



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 313 370**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00 (2006.01)

C08G 65/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05759768 .4**

96 Fecha de presentación : **15.07.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1771520**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.04.2007**

54 Título: **Agente de revestimiento.**

30 Prioridad: **16.07.2004 DE 10 2004 034 646**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2009

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Wulff, Christian;**
Seelmann-Eggebert, Hans-Peter;
Stutz, Susanne y
Oetter, Günter

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 313 370 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 2 313 370 T3

DESCRIPCIÓN

Agente de revestimiento.

5 El humectado rápido de superficies juega un papel central en muchos sectores de la vida diaria y en muchos procesos industriales, a modo de ejemplo en la limpieza o revestimiento de sustratos. Por consiguiente, en muchas formulaciones se emplean cantidades de diferente magnitud de alcoholes, como etanol o isopropanol, a modo de ejemplo para reducir la tensión superficial o interfacial, y con ello mejorar el poder de humectado de las formulaciones. En este caso es habitual añadir frecuentemente mayores cantidades de estos alcoholes a formulaciones acuosas. Sin embargo, la acción fisiológica de los alcoholes no es inofensiva, y la exposición del usuario de tales formulaciones es elevada debido a la alta presión de vapor de los alcoholes. Además, los alcoholes contribuyen a los compuestos orgánicos volátiles (VOC), pueden conducir al hinchamiento de sustratos (materiales sintéticos), y en la evaporación forman, en caso dado, una mezcla explosiva con aire (protección contra explosión). Por lo tanto, actualmente, a modo de ejemplo en formulaciones que se manejan directamente por el usuario, estarán presentes cantidades reducidas de alcoholes, o no estará presente ningún alcohol. Para formulaciones rápidamente humectantes, como agentes humectantes en la industria de imprenta, o aditivos para formulaciones de revestimiento, por ejemplo esmaltados por pulverizado, constituyen aún, no obstante, un componente necesario.

20 Desde hace algunos años es conocida la acción humectante, muy conveniente, de alcoholes muy hidrófilos, compactos, que se pueden obtener a partir de acetilenos y aldehído. En este caso se trata en especial de dihidroxialquinos. No obstante, estos productos no son compatibles con todas las formulaciones, y se pueden emplear frecuentemente sólo con ayuda de solubilizadores, como sulfonato de cumol, etilenglicol, etc. En este caso, se debe emplear una mayor cantidad de solubilizador en comparación con el agente auxiliar humectante, de modo que resultan costes consecutivos elevados debidos al empleo de dihidroxialquinos. Además, la acción del agente auxiliar humectante se reduce en el caso de mezcla con cantidades mayores de solubilizadores.

30 Una vía habitual para aumentar la velocidad de humectado de formulaciones acuosas consiste en el empleo de agentes tensioactivos que se adicionan a interfases, y en este caso reducen la tensión interfacial. Mientras que mediante mezclado de alcoholes, como etanol o isopropanol, con formulaciones acuosas, la mezcla de agua/disolvente resultante presenta una tensión superficial más reducida frente a agua, y con ello muestra un comportamiento humectante mejorado, el humectado o revestimiento superficial en el caso de empleo de sistemas tensioactivos es dependiente del tiempo. Las moléculas de agente tensioactivo se deben difundir en primer lugar en la superficie, y constituir en la misma una película interfacial, mediante lo cual se reduce la tensión interfacial, o bien la tensión superficial, en el caso de contacto de agua y aire.

35 En el caso de procesos muy rápidos, como por ejemplo procesos de pulverizado o humectado, y a modo de ejemplo procesos de revestimiento de cortina, y en el caso de esmaltes, el tiempo en el que se reduce la tensión superficial o interfacial a través del sistema tensioactivo al valor de equilibrio es decisivo. En este caso, la dinámica del sistema tensioactivo es de gran significado para la velocidad de humectado.

40 Actualmente se emplean etoxilatos alcohólicos de alcoholes inferiores como agentes humectantes apropiados. No obstante, debido al procedimiento de obtención, tales productos contienen frecuentemente cantidades de alcohol, que contribuye a su vez decisivamente al humectado rápido, y en caso dado es el único componente humectante en tiempos de humectado muy cortos. El empleo de glicolalcoxilatos o diglicolalcoxilatos de alquilo, que son obtenibles mediante alcoxilado de glicoles o diglicoles de alquilo con 4 a 8 átomos de carbono con alcóxidos de 2 a 5 átomos de carbono hasta un grado de alcoxilado medio de 1 a 8, referido a glicoles o diglicoles de alquilo con 4 a 8 átomos de carbono en formulaciones acuosas, es conocido por la WO 03/60049.

50 La DE 102 02 07 A1 da a conocer glicolalcoxilatos de alquilo, que son obtenibles mediante alcoxilado de glicoles o diglicoles de alquilo con 4 a 8 átomos de carbono con alcóxidos con 2 a 5 átomos de carbono hasta un grado de alcoxilado medio de 1 a 8, referido a glicoles o diglicoles de alquilo con 4 a 8 átomos de carbono, y sus mezclas con agentes tensioactivos que, disueltos en una cantidad de 5 g/l de agua, muestran una tensión interfacial de menos de 46 mN/m a 20°C, y/o dihidroxialquinos o derivados de los mismos.

55 En procesos de obtención cada vez más rápidos, y también en la aplicación de esmaltes, entre tanto no solo juega un papel la eficacia general de un agente humectante, sino de modo muy esencial también la velocidad con la que se consigue el efecto deseado (en este caso el humectado, o bien la reducción de la tensión interfacial). En este caso, los procesos de humectado se desarrollan generalmente en el intervalo de milisegundos.

60 Además, desde puntos de vista ecológicos se emplean cada vez con mayor frecuencia sustancias de revestimiento, a modo de ejemplo esmaltes a base de agua como disolvente. La tensión superficial de agua, con aproximadamente 72 mN/m, es claramente más elevada que la de disolventes orgánicos. De este modo, la tensión superficial de hidrocarburos se sitúa en aproximadamente 25-35 mN/m, de butilglicol en 27 mN/m, y de acetato de butilo en 26 mN/m. Correspondientemente, las mezclas de disolventes orgánicos hidrosolubles (como butilglicol) con agua empleadas frecuentemente conducen del mismo modo a tensiones superficiales que son elevadas frente a la del disolvente orgánico puro (por ejemplo 5% de butilglicol en agua = 37 mN/m).

ES 2 313 370 T3

Por lo tanto, la necesidad de reducción de la tensión superficial y la dificultad de rendir ésta en el intervalo de milisegundos, se intensifican adicionalmente con la transición a esmaltes a base de agua, y se debe mejorar el rendimiento de agentes tensioactivos convencionales. Por otro lado, para un sistema eficiente es deseable que una mejora del rendimiento no vaya acompañada de un aumento de la cantidad de empleo.

La reducción de la tensión superficial conduce, a modo de ejemplo, a un humectado de pigmentos mejorado, a un humectado de base mejorado, y a una dilución mejorada. Mediante esto último se genera una superficie lisa, lo que conduce a una supresión de interferencias, que se denominan efecto de piel de naranja, formación de estructuras, cráteres, ojos de pez, huellas de pincel, formación de lágrimas de barniz, formación de motas o picaduras.

Es tarea de la presente invención la puesta a disposición de una formulación de agente de revestimiento que contiene mezclas de agentes tensioactivos con otros compuestos, los denominados boosters, para mejorar de este modo el comportamiento humectante de formulaciones acuosas de sustancias de revestimiento. Esto se consigue mediante una reducción de la tensión interfacial generalmente, y en especial una reducción significativa de la tensión interfacial ya después de tiempos breves.

También es un cometido que las mezclas de agentes tensioactivos y boosters en las formulaciones de sustancia de revestimiento no se deban emplear en las formulaciones de sustancias de revestimiento en mayor concentración que el agente tensioactivo en si mismo. El efecto según la invención se ajustará tanto en disoluciones de mezclas en agua, como también en mezclas de agua y disolventes orgánicos. Además, las mezclas de agente tensioactivo y booster serán pobres en espuma, y los agentes tensioactivos empleados serán agentes tensioactivos convenientemente humectantes.

Según la invención, se solucionan estos problemas mediante una formulación de agente de revestimiento que contiene

- (A) un 0,001 a un 15% en peso, preferentemente un 0,01 a un 10% en peso, de modo especialmente preferente un 2 a un 10% en peso de una mezcla como componente (A) que contiene como componente a1 al menos un agente tensioactivo no iónico seleccionado a partir de alcoxilatos con 2 a 5 átomos de carbono de alcoholes con 9 a 20 átomos de carbono, que presentan en media un grado de alcoxlado de 3 - 30, y como componente a2 al menos un compuesto correspondiente a la fórmula general (I)



en la que

R¹ significa fenilo, substituido opcionalmente, un resto derivado de hexanol, butanol, pentanol, heptanol, octanol y mezclas de los mismos,

R² significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono,

R³ significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, benzoilo, acetilo, acrilo o metacrilo,

n significa un valor medio de 0 a 10,

m significa un valor medio de 1 a 10, siendo $n + m \leq 10$ y $m > n$,

pudiendo estar distribuidas estadísticamente, o dispuestas en bloques las unidades estructurales óxido de alquileo, en caso dado diferentes, ascendiendo la proporción ponderal de componente a1 respecto a componente a 2 a 1 : 4 hasta 7 : 3,

- (B) un 1 a un 95% en peso, preferentemente un 5 a un 80% en peso de agentes reticulantes que forman capas y resinas como componente (B),

- (C) un 0 a un 80% en peso, preferentemente un 0 a un 60% en peso, de modo especialmente preferente un 0 a un 40% en peso de cargas como componente (C),

- (D) un 0 a un 40% en peso, preferentemente un 0 a un 35% en peso, de modo especialmente preferente un 5 a un 30% en peso de pigmentos como componente (D),

- (E) un 0 a un 20% en peso, preferentemente un 0 a un 10% en peso de otros aditivos como componente (E), y

- (F) un 0 a un 90% en peso, preferentemente un 0 a un 70% en peso, de modo especialmente preferente un 15 a un 50% en peso de una mezcla de disolventes, opcionalmente orgánicos, y/o agua como componente (F),

dando por resultado un 100% en peso la suma de porcentajes en peso de los componentes (A) a (F),

y conduciendo la mezcla (A) en una concentración de 0,2 g/l en agua a 23°C a una reducción del ángulo de contacto sobre acero en comparación con agua pura después de 1 s en al menos 15°, preferentemente al menos 20°, y generando

ES 2 313 370 T3

la mezcla en CNOMO (prEN 14371:2004, 0,1 g/l, 25°C, medida en agua) una espumabilidad de menos de 1200 ml en el proceso de trasiego. Las mezclas en una disolución de butilglicol al 5% (5% de butilglicol en agua) alcanzarán preferentemente una espumabilidad de menos de 300 ml. De modo especialmente preferente, el volumen de espuma 5 minutos después de concluir la circulación, en la investigación de la disolución acuosa citada anteriormente, es menor que 300 ml, y en la investigación de la disolución en un 5% de butilglicol, es menor que 50 ml. Se miden respectivamente disoluciones en una concentración de 0,1 g de mezcla en un litro de disolución. Temperatura de medida: 25°C. En especial son preferentes mezclas que generan en CNOMO (prEN 14371:2004, 0,1 g/l, 25°C, medida en agua) una espumabilidad de menos de 300 ml en el proceso de trasiego.

10 R^1 es un resto que se deriva de los siguientes alcoholes: hexanol, butanol, de los mismos especialmente n-butanol e isobutanol, pentanol, alcohol terc-amílico, heptanol, octanol, especialmente n-octanoles, 2-etilhexanol, y mezclas de los mismos, y un resto fenilo sustituido opcionalmente.

15 Como sustituyentes del resto fenilo pueden estar presentes restos alquilo lineales o ramificados con 1 a 14 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos por uno o varios grupos funcionales seleccionados a partir del grupo constituido por grupos amido, imido, carboxilato, halogenuro y éter. De modo preferente, los restos alquilo con 1 a 14 átomos de carbono presentes opcionalmente, con preferencia restos alquilo con 1 a 9 átomos de carbono, no están sustituidos.

20 El resto R^2 significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono en la fórmula general (I). R^2 significa preferentemente alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, de modo especialmente preferente, R^2 significa metilo.

25 En la fórmula general (I), R^3 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, benzoilo, acetilo, acrílo o metacrilo, preferentemente hidrógeno, metilo o butilo, de modo especialmente preferente hidrógeno o metilo. El resto R^3 , si es diferente a hidrógeno, sirve como denominado bloqueo de grupos terminales para el estabilizado del producto, a modo de ejemplo en el caso de empleo en disolución alcalina. En una forma de ejecución preferente, R^3 significa hidrógeno.

30 Los bloques de óxido de alquileo (CH_2-CHR^2-O) y (CH_2-CH_2-O) representan unidades estructurales que se obtienen mediante alcoxilado de los correspondientes alcoholes R^1-OH mediante reacción con un compuesto seleccionado a partir del grupo constituido por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de pentileno, óxido de hexileno, óxido de heptileno, óxido de octileno, óxido de nonileno, óxido de decileno, y mezclas de los mismos, preferentemente seleccionado a partir del grupo constituido por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, y mezclas de los mismos, de modo especialmente preferente seleccionado a partir de óxido de etileno, óxido de propileno y mezclas de los mismos. Si se emplean diferentes óxidos de alquileo, la reacción se puede llevar a cabo con los distintos óxidos de alquileo en bloques (sucesiva, o bien alternadamente), o de modo simultáneo (aleatorio o régimen mixto).

40 n describe el número de unidades (CH_2-CHR^2-O) y m describe el número de unidades (CH_2-CH_2-O) en los compuestos de la fórmula general (I). En los compuestos de la fórmula general (I), n tiene un valor medio de 1 a 10. En los compuestos de la fórmula general (K), m tiene un valor medio de 1 a 10. La suma de n y m es ≤ 10 , y m es $> n$.

En una forma de ejecución preferente, n significa un valor medio ≤ 2 , y m un valor medio de 3 a 10.

45 En otra forma de ejecución preferente, en el compuesto de la fórmula general (I) n significa 0, y m significa 3 - 9 si R^1 significa fenilo.

50 En otra forma de ejecución preferente, en el compuesto de la fórmula general (I), n significa ≤ 2 y $m = 3 - 6$, si R^1 se deriva de los siguientes alcoholes: hexanol, butanol, de los mismos especialmente n-butanol e isobutanol, pentanol, alcohol terc-amílico, heptanol, octanol, especialmente n-octanoles, 2-etilhexanol y mezclas de los mismos.

55 Los valores n y m constituyen valores medios, ya que en el alcoxilado de alcoholes se obtiene generalmente una distribución del grado de alcoxilado. Por lo tanto, n y m pueden diferir de valores numéricos enteros. La distribución del grado de alcoxilado se puede ajustar en cierto alcance mediante empleo de catalizadores de alcoxilado diferentes. Si además de óxido de etileno se emplea también uno o varios óxidos de alquileo de cadena más larga, las diferentes unidades estructurales de óxido de alquileo pueden estar distribuidas estadísticamente, de modo alternante, o en forma de dos o más bloques en cualquier orden. El valor medio de la distribución homóloga se representa mediante los números indicados n y m .

60 Los bloques de óxido de alquileo están constituidos preferentemente sólo por unidades óxido de etileno.

De modo muy especialmente preferente, como compuestos de la fórmula general (I) se emplean los siguientes:

65 butanol + 3 EO, butanol + 4 EO, butanol + 5 EO, butanol + 6 EO, hexanol + 3 EO, hexanol + 4 EO, hexanol + 5 EO, hexanol + 6 EO, fenol + 3 EO, fenol + 4 EO, fenol + 5 EO, fenol + 6 EO.

Los valores indicados para la cantidad de EO están redondeados. En especial son preferentes los compuestos citados anteriormente a base de hexanol y fenol.

ES 2 313 370 T3

Los compuestos de la fórmula general (I) según la invención se obtienen, a modo de ejemplo, mediante alcoxilado de alcoholes de la fórmula general R^1-OH con óxidos de alquileo, que corresponden a las unidades (CH_2-CHR^2-O) y (CH_2-CH_2-O) en A.

5 En este caso, al alcoxilado puede seguir un eterificado, por ejemplo con sulfato de dimetilo, o esterificado, si el resto R^3 no es hidrógeno.

El alcoxilado se puede llevar a cabo, a modo de ejemplo, bajo empleo de catalizadores alcalinos, como hidróxidos alcalinos o alcoholatos alcalinos. Mediante el empleo de estos catalizadores resultan propiedades especiales, en especial la distribución del grado de alcoxilado.

El alcoxilado se puede llevar a cabo además bajo empleo de catálisis por ácidos de Lewis con las propiedades especiales resultantes de la misma, en especial en presencia de $BF_3 \cdot xH_3PO_4$, BF_3 dieterato, BF_3 , $SbCl_5$, $SnCl_4 \cdot 2H_2O$, hidrotalcita. Como catalizador también son apropiados compuestos de cianuro metálico doble (DMC).

15 En este caso se puede destilar el alcohol excedente, o se puede obtener el alcoxilato mediante un proceso de dos etapas. También es posible la obtención de alcoxilatos mixtos, a modo de ejemplo de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO), pudiendo seguir al resto alcohol en primer lugar un bloque de óxido de propileno, y a continuación un bloque de óxido de etileno, o en primer lugar un bloque de óxido de etileno, y seguidamente un bloque de óxido de propileno. También son posibles distribuciones estadísticas/aleatorias. A continuación se indican las condiciones de reacción preferentes.

El alcoxilado se lleva a cabo preferentemente mediante bases fuertes, que se añaden convenientemente en forma de un hidróxido alcalino o hidróxido alcalinotérreo, por regla general en una cantidad de un 0,1 a un 1 en peso, referido a la cantidad de alcohol R^1-OH (véase G. Gee *et al.*, J. Chem. Soc. (1961), página 1345; B. Wojtech, Makromol. Chem. 66, (1966), página 180).

También es posible una catálisis ácida de la reacción de adición. Además de ácidos de Brønsted, también son apropiados ácidos de Lewis, como $AlCl_3$ o BF_3 (véase P. H. Plesch, The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, New York (1963)).

El alcoxilado se puede llevar a cabo también mediante catalizadores de cianuro metálico doble según métodos conocidos por el especialista. Como compuesto de cianuro metálico doble (DMC) se pueden emplear en principio todos los compuestos apropiados conocidos por el especialista. Los compuestos de DMC apropiados como catalizador se describen, a modo de ejemplo, en la WO 99/16775 y la DE-A-10117273.

La reacción de adición se lleva a cabo a temperaturas de aproximadamente 90 a aproximadamente 240°C, preferentemente de 120 a 180°C, en recipiente cerrado. El óxido de alquileo o la mezcla de diferentes óxidos de alquileo se alimenta a la mezcla de alcohol según la invención y álcali bajo la presión de vapor de la mezcla de óxido de alquileo dominante a la temperatura de reacción seleccionada. En caso deseado, el óxido de alquileo se puede diluir con un gas inerte con hasta aproximadamente un 30 a un 60%. De este modo resulta una seguridad adicional contra poliadición explosiva, o descomposición de óxido de alquileo.

Si se emplea una mezcla de óxido de alquileo, se forman cadenas de poliéter en las que los diferentes componentes de óxido de alquileo están distribuidos de manera prácticamente estadística. Se producen variaciones en la distribución de componentes a lo largo de la cadena de poliéter debido a diferentes velocidades de reacción de los componentes, y éstas se pueden conseguir también voluntariamente mediante alimentación continua de una mezcla de óxido de alquileo de composición programada. Si se hacen reaccionar sucesivamente los diferentes óxidos de alquileo, de este modo se obtienen cadenas de poliéter con distribución de los componentes óxido de alquileo a modo de bloques.

La longitud de las cadenas de poliéter dentro del producto de reacción oscila estadísticamente alrededor de un valor medio que corresponde esencialmente al valor estequiométrico resultante de la cantidad de adición.

55 Para la obtención de compuestos de la fórmula general (I) se pueden emplear también glicolalcoxilatos o diglicolalcoxilatos de alquilo, que son obtenibles mediante alcoxilado de glicoles o diglicoles de fenilo o alquilo con 4 a 14 átomos de carbono, substituidos opcionalmente de modo correspondiente, con alcóxidos con 2 a 9 átomos de carbono, preferentemente para dar un grado de alcoxilado medio que corresponde al de compuestos de la fórmula general (I) citados anteriormente. En caso dado, éstos se eterifican o esterifican a continuación substituyéndose hidrógeno por R^3 en el grupo hidroxilo terminal.

En este caso, la obtención se efectúa partiendo de correspondientes alquilglicoles y alquildiglicoles exentos de alcohol, preferentemente puros, y no, como se describe anteriormente, partiendo de alcanoles, mediante alcoxilado. Por lo tanto, las mezclas de productos tampoco contienen alcanoles remanentes, sino alquilglicoles a lo sumo. Resulta una distribución de grado de alcoxilado específica para alquilglicoles. Mediante este procedimiento de obtención, los glicolalcoxilatos de alquilo están exentos de alcoholes.

ES 2 313 370 T3

Alcoxilatos son productos de reacción oligómeros o polímeros con alcóxidos. Debido a la cinética de polimerizaciones, conocida por el especialista, se llega forzosamente a una distribución estadística de homólogos, cuyo valor medio se indica habitualmente. La distribución de frecuencia de homólogos comprende la sustancia de partida, en especial en el caso de grados de alcoxilado reducidos. Mediante la selección de catalizador se puede influir ciertamente sobre la distribución en cierto alcance, pero no se modifica la curva de distribución en principio. Los oligoglicoles de alquilo puros se pueden obtener sólo mediante elaboración por destilación o cromatografía, y por lo tanto son costosos. Además se ha mostrado que la distribución de homólogos tiene una influencia sobre el comportamiento de agregación.

Los alcoxilatos descritos en esta forma de ejecución poseen la distribución de homólogos importante para el comportamiento de agregación, y las demás propiedades según la invención, sin contener alcohol.

Los productos obtenidos según otros procedimientos se liberan de alcoholes remanentes. La expresión "exento de alcohol" se refiere a alcoxilatos que no presentan cantidades de alcoholes, en especial R¹-OH, mensurables mediante cromatografía de gases (GC). La determinación de la distribución de grados de alcoxilado se puede efectuar mediante procedimientos cromatográficos. Ya que en la mezcla de productos obtenida mediante la forma de ejecución descrita no se presentan alcoholes, ésta es sensiblemente inodora.

Para una comparación entre alcoxilatos de alcohol y glicolalcoxilatos de alquilo se remite a la WO 03/60049.

La mezcla (A) empleada en la formulación de agente de revestimiento según la invención contiene, además del componente a2 descrito anteriormente, como componente a1 al menos un agente tensioactivo no iónico seleccionado a partir de alcoxilatos con 2 a 5 átomos de carbono de alcoholes con 9 a 20 átomos de carbono, que presentan un grado de alcoxilado de 3 - 30 en media.

Agente tensioactivo es la denominación de grupo para sustancias tensioactivas, los agentes tensioactivos se concentran en gran medida en interfases a partir de su disolución, y reducen de este modo la tensión interfacial. Mediante reducción de la tensión interfacial, los líquidos no miscibles se vuelven miscibles, las impurezas líquidas y partículas de suciedad sólidas se emulsionan, o bien se dispersan, y se mejora el humectado de líquidos sobre superficies sólidas.

Los agentes tensioactivos en el sentido de esta solicitud están constituidos por una parte molecular hidrófila y un grupo de cabeza hidrófobo. Según tipo y carga del tipo de cabeza hidrófobo se diferencia entre agentes tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y anfóteros. Los agentes tensioactivos aniónicos y catiónicos forman iones en disolución acuosa, a partir de agentes tensioactivos anfóteros se producen zwitteriones. Por el contrario, en el caso de agentes tensioactivos no iónicos no se efectúa una disociación electrolítica en disolución acuosa.

Las disoluciones de agentes tensioactivos en agua (concentración 5 g/l) a 20°C tienen una tensión interfacial de menos de 45 mN/m. Se describen ejemplos de agentes tensioactivos en K. Robert Lange "Surfactants- A Practical Handbook".

Los agentes tensioactivos son agentes tensioactivos no iónicos. En otra forma de ejecución preferente se emplea exactamente un agente tensioactivo no iónico. El agente, o bien los agentes tensioactivos no iónicos empleables son seleccionados a partir de alcoxilatos con 2 a 5, preferentemente 2 a 4 átomos de carbono, de alcoholes con 9 a 20, preferentemente 9 a 15, en especial 9 a 13 átomos de carbono, que presentan en media un grado de alcoxilado de 3 a 30, preferentemente 4 a 15, de modo especialmente preferente 5 a 12, o mezclas de los mismos. En especial se emplean alcoholes con 9 a 11 átomos de carbono para la síntesis de agentes tensioactivos.

En este caso se puede tratar de alcoholes lineales o ramificados. En el caso de un alcohol ramificado, el grado de ramificado (correspondiente al número de grupos metilo en el alcohol menos uno) se sitúa preferentemente en el intervalo de 1,1 a 1,5. El alcoxilado se puede efectuar con cualquier alcóxido con 2 a 4 átomos de carbono y mezclas de los mismos. De este modo, se puede alcoxilar con óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno. De modo especialmente preferente se emplean óxido de etileno, óxido de propileno o mezclas de los mismos, en especial es preferente óxido de etileno. El grado de alcoxilado asciende en media a 4 hasta 15, preferentemente 5 a 12. Tales agentes tensioactivos no iónicos son conocidos, y se describen, a modo de ejemplo, en la EP-A 0 616 026 y la EP-A 0 616 028.

Para la aplicación en formulaciones de agentes de revestimiento aquí descrita son apropiados agentes tensioactivos que conducen a un buen humectado de una formulación acuosa sobre superficies sólidas. También en el caso de agentes tensioactivos convenientemente humectantes se aumenta aún la humectabilidad mediante adición de componente a2. Esto se puede describir, a modo de ejemplo, mediante el ángulo de contacto sobre acero refinado. El ángulo de contacto de una disolución acuosa (0,2 g/l, 23°C, sin otros aditivos) de un agente tensioactivo convenientemente humectante sobre acero refinado, después de 10 s, será al menos 15° más reducido que el ángulo de contacto de agua pura sobre la misma superficie. Es preferente una reducción al menos en 25°, de modo especialmente preferente al menos 35°. Algunos (pocos) agentes tensioactivos alcanzan incluso una reducción en más de 50°.

Son apropiados agentes tensioactivos que se consideran simultáneamente pobres en espuma, para que los propios agentes tensioactivos no conduzcan a efectos indeseables, a modo de ejemplo la pérdida de brillo de un esmalte, debido al estabilizado de espuma. En el sentido de la presente invención se clasifican como pobres en espuma todos los agentes tensioactivos que alcanzan una espumabilidad de menos de 1200 ml en CNOMO (ensayo de espuma de circulación

ES 2 313 370 T3

según prEN 14371 : 2004) en disolución acuosa. Los agentes tensioactivos en una disolución de butilglicol al 5% (5% de butilglicol en agua) alcanzarán una espumabilidad de menos de 300 ml. De modo especialmente preferente, el volumen de espuma 5 min después de concluir la circulación, en el caso de investigación de la disolución acuosa citada anteriormente, será menor que 300 ml, y en el caso de investigación en un 5% de butilglicol, será menor que 50 ml. Se miden respectivamente disoluciones en una concentración de 0,1 g de sustancia de ensayo en 1 litro de disolución a una temperatura de medida de 25°C.

En la mezcla (A), la proporción de componente a1 respecto a componente a2 asciende a 1 : 4 hasta 7 : 3, de modo especialmente preferente se presenta más componente a1 que componente a2 en la mezcla (A), de modo muy especialmente preferente, la proporción a1 respecto a a2 asciende de 6 : 4 a 8 : 2.

En la formulación de agente de revestimiento según la invención se emplean agentes aglutinantes que forman capas y resinas. En el caso de esmaltes, los agentes aglutinantes según DIN 55945 (12/1988) son la fracción o las fracciones no volátiles (sin pigmento ni carga, pero incluyendo plastificantes, desecantes y otras sustancias auxiliares no volátiles), que se aplican en parte también a partir de la fusión (en el caso de revestimiento de polvo), o se hacen reaccionar mediante radiación; la denominación para tales agentes aglutinantes está normalizada en DIN 55950 (04/1978). La tarea de los agentes aglutinantes es el enlace de partículas de pigmento entre sí, y la adherencia a la base.

Los agentes aglutinantes apropiados son seleccionados a partir del grupo constituido por nitrocelulosa, resinas alquídicas, resinas de poliéster, resinas de melamina-formaldehído, resinas acrílicas, dispersiones, como dispersiones de acrilato acuosas, y dispersiones de acrilato-estireno acuosas, resinas alquídicas hidrosolubles, resinas de poliuretano, polímeros de cloruro de vinilo o éteres vinílicos, acrilatos de epóxido, acrilatos de poliéster, acrilatos de poliéter, acrilatos de uretano, resinas de aldehído y cetona, resinas amínicas, resinas de carbamida, caseína y mezclas de las mismas.

En la formulación de agente de revestimiento según la invención también están contenidas cargas de manera opcional. Especialmente en sustancias de revestimiento, una carga según DIN 55943: 1993-11 y DIN EN 971-1: 1996-09 es una sustancia en forma granulada o pulverulenta, que es insoluble en el medio de aplicación, y se emplea en sustancias de revestimiento para conseguir o influir sobre determinadas propiedades físicas.

Las cargas apropiadas según la invención son, a modo de ejemplo, silicatos, silicatos de aluminio (por ejemplo caolín), espato pesado (sulfato de bario), creta, talco, harina de cuarzo, carbonato de calcio, dolomita, bentonita de Ca y cargas orgánicas.

Opcionalmente, la formulación de agente de revestimiento según la invención puede contener pigmentos. Se describen pigmentos típicos en H. Kittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, tomo 2, editorial W. A. Colomb, ISBN 3-87903-044-8. Estos comprenden, a modo de ejemplo, dióxido de titanio, pigmentos de fase mixta oxidicos, óxido de cinc, óxido de cromo, óxido de hierro, minio de plomo, óxido de antimonio, pigmentos de sulfuro, pigmentos de cadmio, pigmentos ultramarinos, sulfuro de antimonio, pigmentos de cromato, pigmentos de fosfato, pigmentos de fosfito, pigmentos de silicato, pigmentos de cianuro, pigmentos de plomo y plumbato, antimonio de plomo, plumbato de calcio, pigmentos de manganeso, pigmentos de cobalto, polvo metálico, pigmentos magnéticos, pigmentos de brillo nacarado, pigmentos tratados superficialmente, pigmentos de núcleo, hollines pigmentados y pigmentos orgánicos.

Opcionalmente, la formulación de agente de revestimiento según la invención puede contener otros aditivos. Los aditivos habituales, véase Johan Bielemann "Lackadditive", corresponden a las siguientes clases:

- aditivos que influyen sobre la reología de la formulación, a modo de ejemplo espesantes, como organosilicatos estratificados, derivados de celulosa, espesantes de poliuretano, aceite de ricino hidrogenado, poliamidas, sulfonatos, ácido silícico;
- compuestos tensioactivos, como agentes humectantes y dispersantes (a modo de ejemplo agentes tensioactivos, polímeros acrílicos, poliuretanos), antiespumantes (a modo de ejemplo aceites de silicona, alcoxilatos, ácidos silícicos hidrófobos, derivados de urea, aceites minerales, aceites vegetales/animales, emulsiones/dispersiones), agentes adherentes (a modo de ejemplo silanos organofuncionales, compuestos organometálicos, como titanatos, circonatos y aluminatos de circonio, olefinas cloradas, condensados, como poliésteres, ésteres de ácido fosfórico, polietilenimina, siliconas, polímeros modificados con silicona, talco), y humectantes (a modo de ejemplo aditivos de silicona, alcoxilatos);
- aditivos para la modificación superficial (a modo de ejemplo aditivos de silicona, ceras, ácidos silícicos sintéticos, ácidos silícicos naturales, talco, resinas de urea-formaldehído);
- agentes auxiliares eluyentes y filmógenos (polímeros, como poliacrilatos o acetobutirato de celulosa, siliconas, agentes tensioactivos fluorados, disolventes, bencinas, ésteres, cetonas, alcoholes etéricos, glicoles);
- compuestos con eficacia catalítica (desecantes, jabones metálicos, catalizadores de polimerización ácidos y básicos);

ES 2 313 370 T3

- agentes de inhibición de película (a modo de ejemplo fenoles, oximas, metiletiloxima, disolventes, agentes de retención);
- agentes antisolares (a modo de ejemplo filtros UV, como 2-hidroxifenilbenzotriazoles, hidroxifenil-s-triazinas, 2-hidroxibenzofenonas, oxalanilidas; agentes de extinción, como compuestos de níquel orgánicos; capturadores de radicales, como aminas con impedimento estérico (HALS), agentes de descomposición de peróxido, como tioéteres, fosfitos, HALS);
- inhibidores de corrosión;
- biocidas;
- agentes ignífugos;
- fotoiniciadores (en esmaltes endurecibles en UV).

Según tipo de aglutinante orgánico, las formulaciones de agente de revestimiento según la invención pueden contener opcionalmente disolventes y/o a agua. Las formulaciones de agente de revestimiento según la invención contienen preferentemente disolventes orgánicos y agua. La mezcla de disolventes constituida por disolvente orgánico y agua, empleable de modo especialmente preferente, está constituida por al menos un 50%, de modo especialmente preferente al menos un 90% de agua, referido respectivamente a la cantidad total de agua y disolvente orgánico.

Los disolventes orgánicos típicos son seleccionados a partir del grupo constituido por acetato de butilo, butilglicol, propilenglicolmetiléter, n-butano, isopropanol, xileno, bencina, y mezclas de los mismos.

Los esmaltes pulverulentos están sensiblemente exentos de disolventes.

Un esmalte es una pintura. Según DIN EN 971-1: 1996-09, un esmalte es una sustancia de revestimiento líquida o pastosa o pulverulenta pigmentada, que, aplicada sobre un fondo, proporciona un revestimiento cubriente con propiedades protectoras, decorativas, o técnicas específicas. La expresión técnica “esmalte”, así como “pintura”, se emplea para sustancias de revestimiento pigmentadas y no pigmentadas. Un esmalte no pigmentado se denomina generalmente esmalte transparente.

Según DIN EN 971-1: 1966-09, una sustancia de revestimiento es un producto líquido o pastoso o pulverulento que, aplicado sobre un fondo, proporciona un revestimiento con propiedades protectoras, específicas y/u otras propiedades específicas. La expresión técnica alemana “Beschichtungsstoff” en el sentido de esta norma DIN es el concepto general para esmaltes, pinturas y productos similares. Según DIN EN 971-1; 1996-09, las sustancias de revestimiento son también sustancias de revestimiento para la obtención de productos de resina sintética, masas para emplastes, cargas, masas de revestimiento de suelos, así como sustancias similares.

“Fondo” es la denominación general para el sustrato de una capa de esmalte, o bien capa de revestimiento. Como fondo para esmaltes de construcción y lacas incoloras entra en consideración cualquier material en el interior y exterior de una obra. Son ejemplos fachadas, paredes, ventanas, muebles, revoques, hormigón, yeso, suelos, parquet, capas de resina sintética, depósitos de combustible, construcciones metálicas y piezas de material sintético.

Definición clara de tensión interfacial: la tensión interfacial es la tensión que se produce en la interfase de dos sustancias no miscibles. Los agentes tensioactivos son aptos para adicionarse en la interfase y reducir con ello la tensión superficial.

De la tensión interfacial entre un líquido y un producto sólido resulta el denominado ángulo de contacto. Los agentes humectantes en este contexto son sustancias que reducen en disolución la tensión interfacial de agua u otros líquidos, de modo que éstos alcanzan mejor las superficies de cuerpos sólidos. Si el líquido no penetra en la superficie, el agente humectante conduce a una mejor distribución del líquido sobre la superficie, para reducir el ángulo de contacto.

Para la aplicación en formulaciones de agente de revestimiento es importante el comportamiento de espumado de los agentes humectantes. Para caracterizar el comportamiento de espumado se seleccionó el ensayo de espuma de circulación (CNOMO). En el ensayo de espuma de circulación según la norma prEN 14371 se bombean continuamente 500 ml de disolución de agente tensioactivo con una velocidad de 200 l/h. La espuma se forma ya que la disolución cae desde una tobera sobre la superficie de líquido. El proceso de trasiego (circulación) se lleva a cabo 10 min, determinándose cada 30 s el volumen de espuma que se encuentra en una probeta. Después de 10 min se interrumpe el proceso de trasiego (circulación), y se determina el volumen de espuma cada 30 s 5 min más. Los agentes tensioactivos espumantes alcanzan un volumen de espuma de hasta $\geq 1,5$ l.

La presente invención se refiere también al empleo de la mezcla (A) según la invención para la reducción de la tensión interfacial en una sustancia de revestimiento mediante adición a la sustancia de revestimiento.

ES 2 313 370 T3

En una forma de ejecución especial, la substancia de revestimiento es una formulación de esmalte. En este caso se pueden emplear todas las substancias de revestimiento conocidas por el especialista. A modo de ejemplo cítense: esmalte de resina alquídica, pinturas en dispersión, esmalte de resina epoxi, esmalte de poliuretano, esmalte de resina acrílica, esmalte de nitrato de celulosa, esmalte a base de alcohol, esmalte al agua, esmalte pulverulento, esmalte altamente sólido, esmalte tixótrofo, esmalte líquido, esmalte de pulverizado, esmalte de inmersión, esmalte de inundación, esmalte de colada, esmalte de cochura, esmalte de reacción de dos componentes, esmalte de brillo elevado, esmalte de brillo sedoso, esmalte mate, esmalte previo, esmalte cubriente, esmalte monocapa, esmalte para madera, esmalte para chapa, esmalte para papel, esmalte para cuero, esmalte para ventanas, esmalte para embarcaciones, esmalte para muebles, esmalte para automóviles, esmalte de revestimiento.

En una forma de ejecución especialmente preferente, la formulación de esmalte contiene agua, de modo muy especialmente preferente, referido a la cantidad total de disolventes orgánicos y agua, la formulación de esmalte contiene a lo sumo un 10% en peso de disolvente orgánico.

La presente invención se refiere también a una mezcla que contiene como componente a1 al menos un agente tensioactivo no iónico seleccionado a partir de etoxilatos de alcoholes con 9 a 20 átomos de carbono, que presentan en media un grado de alcoxilado de 3 - 30, y como componente a2 al menos un compuesto correspondiente a la fórmula general (I)



en la que

R¹ significa fenilo, substituido opcionalmente, un resto derivado de hexanol, butanol, pentanol, heptanol, octanol y mezclas de los mismos,

R² significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono,

R³ significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, benzoilo, acetilo, acrílo o metacrilo,

n significa un valor medio de 0 a 10,

m significa un valor medio de 1 a 10, siendo n + m ≤ 10 y m > n,

pudiendo estar distribuidas estadísticamente, o dispuestas en bloques las unidades estructurales óxido de alquileo, en caso dado diferentes, y conduciendo la mezcla, en una concentración de 0,2 g/l en agua a 23°C, a una reducción del ángulo de contacto sobre acero en comparación con agua pura en al menos 15° después de 1 s, y poseyendo la mezcla en CNOMO (prEN 14371: 2004, 0,1 g/l, 25°C, medida en agua) una espumabilidad de menos de 1200 ml en el proceso de trasiego, ascendiendo la proporción de componente a1 respecto a componente a2 a 1 : 4 hasta 7 : 3.

Para R¹, R², R³, n y m vale lo dicho ya anteriormente.

Ejemplos

Ejemplo 1

Obtención de fenol + 5 EO de fenildiglicol

En un autoclave de 2 l se dispusieron 696 g de fenildiglicol y 3 g de escamas de KOH. Tras inertizado con nitrógeno se deshidrató 1,5 h a 20 mbar y 100°C. El vacío se aumentó mediante adición de nitrógeno, y la mezcla de reacción se calentó a 150°C. A esta temperatura se añadieron bajo agitación 504 g de óxido de etileno, una vez concluida la reacción se agitó 1 h más a 150°C, después se enfrió a 80°C, y se vació el autoclave. Finalmente se ajustó la mezcla de reacción a un valor de pH de 7,0 (medido como disolución al 5% en agua) mediante adición de ácido acético.

ES 2 313 370 T3

TABLA 1

Ángulo de contacto entre disolución en agua y superficie sólida

Tra. de medida	producto	vidrio			acero			PE		
		0,03s	0,08s	1s	0,03s	0,08s	1s	0,03s	0,08s	1s
23°C	agua				66	66	66			
40°C	agua	45	43	40	66	66	66	95	94	93
23°C	Plurafac LF400				50	48	35			
40°C	Plurafac LF400				40	40	28			
23°C	Plurafac LF431				52	51	42			
40°C	Plurafac LF305	41	40	31	46	46	39	58	56	48
23°C	Lutensol XP 40	44	42	36	53	52	50	72	70	67
23°C	Emulan HE 50				62	62	62			
40°C	Emulan HE 50	44	42	40	62	62	62	80	80	80
40°C	Phenol 5 EO	47	44	43	63	62	62	85	83	82
23°C	Surfynol S 104				60	59	59			
40°C	Surfynol S 104	45	40	38	58	57	57	71	71	71
23°C	Dynol 604				43	42	38			
40°C	Dynol 604	45	38	32	42	42	35	53	51	46
23°C	LF 431/XP 40 (1/1)				50	49	46			
23°C	LF 431/HE 50 (7/3)				47	45	37			
23°C	LF 400/HE 50 (7/3)				44	43	38			
40°C	LF 305/HE 50 (1/1)	37	36	30	43	43	39	53	52	48
40°C	LF 305/HE 50 (1/1)				37	36	30			
40°C	LF 305/Phenol 5EO				44	44	39	57	55	48
23°C	LF 400/Phenol 5EO				45	43	37			

El ángulo de contacto se mide mediante resolución de tiempo. En la tabla 1 se indican respectivamente los ángulos de contacto sobre los tres materiales vidrio, acero refinado y polietileno después de 0,03 s, 0,08 s y 1 s de tiempo de medida. Los agentes tensioactivos se analizaron como disolución de 0,2 g de producto en agua. Marcas Plurafac, Lutensol y Emulan son marcas de BASF Aktiengesellschaft. Los productos descritos son adquiribles en el comercio. Surfynol® S 104 y Dynol™ 604 se encuentran disponibles por la firma AirProducts. LF 431 se emplea como abreviatura para Plurafac LF 431, LF 400 y LF 305, análogamente para Plurafac LF 400 y Plurafac LF 305. HE 50 se emplea como abreviatura para Emulan HE 50, y XP 40 se emplea como abreviatura para Lutensol XP 40.

ES 2 313 370 T3

Los citados productos presentan las siguientes composiciones:

- tipos Plurafac LF son agentes tensioactivos ligeramente espumantes no iónicos, que están constituidos por alcoholes grasos alcoxlados. Estos contienen, además de óxido de etileno, otros óxidos de alquileo superiores en la cadena de poliéter.
- Emulan HE 50 es un alcohol con 4 a 8 átomos de carbono, que se hizo reaccionar con 5 unidades óxido de etileno.
- Lutensol XP 40 es un agente tensioactivo no iónico a base de un alcohol de Guerbet con 10 átomos de carbono. El alcohol se hizo reaccionar con 4 unidades óxido de etileno.

De la tabla se pueden leer los siguientes resultados:

- el booster de resolución empleado como componente a2 Emulan HE50, Lutensol XP 40 y ambos etoxilatos de fenol por separado conducen sólo a una reducción muy insignificante del ángulo de contacto sobre las distintas superficies en comparación con agua pura,
- las mezclas de boosters, es decir del componente a2, con los agentes tensioactivos Plurafac LF 400, LF 431 y LF 305 conducen a una clara reducción del ángulo de contacto frente a los agentes tensioactivos puros, especialmente en tiempos de contacto breves, de menos de 1 s,
- las propiedades de compuestos como Surfynol y Dynol se pueden superar incluso mediante empleo de booster de resolución en combinación con agentes tensioactivos no iónicos convencionales.

Para la medida del ángulo de contacto se emplea el aparato de medida de ángulo de contacto de alta velocidad basado en vídeo "OCAH 200" de la firma dataphysics. La cámara de alta velocidad registra 360 imágenes por segundo, y se empleó el método Sessile Drop para la medida. Las superficies observadas están constituidas por polietileno, acero refinado y vidrio. Las superficies se liberaron de impurezas antes de cada medida. En caso necesario se empleó acetona como disolvente a tal efecto, y a continuación se secó la superficie. En cada serie de medida se determinó agua pura como comparación a modo de referencia de ángulo de contacto. Es esencial la reducción del ángulo de contacto en comparación con agua pura a través de la adición de sustancias de ensayo.

TABLA 2

Ángulo de contacto entre disolución en mezcla de butilglicol/agua al 5% y superficie sólida

Producto	Acero		
	0,03	0,08	1
5 % de butilglicol	31	31	31
Plurafac LF 400	29	28	19
Plurafac LF 431	31	30	20
Surfynol S 104	31	30	30
Dynol 604	28	28	26
LF 431/HE50 (7/3)	25	24	20
LF 400/HE50 (7/3)	22	22	17

Todas las medidas en la tabla 2 se llevaron a cabo a 23°C. Los productos se midieron en una concentración de 0,2 g/l en una disolución de butilglicol al 5% en agua.

Adicionalmente a los efectos ya descritos anteriormente se identifica que el efecto de booster añadido, del componente a2, no es el efecto que se puede conseguir mediante adición de un disolvente simple, como butilglicol. A pesar de la concentración de butilglicol, relativamente elevada frente a Emulan HE 50 en los anteriores experimentos, se puede identificar claramente el efecto del componente a2.

ES 2 313 370 T3

TABLA 3

Tensión superficial (OFS) en agua

Producto	Disuelto en	Temperatura	OFS [mN/m]			
			1 s	0,1 s	0,01 s	0,001 s
Agua	agua	23°C	71,9	71,8	71,7	71,7
Plurafac LF 400	agua	23°C	33,5	43,5	56,5	65,8
Emulan HE 50	agua	23°C	65,5	67,5	69,8	71,4
LF 400/HE 50 (1/1)	agua	23°C	38,5	49,8	59,1	59,3
5 % de butilglicol	5 % de butilglicol	23°C	37,4	37,4	37,4	37,4
Plurafac LF 400	5 % de butilglicol	23°C	30,9	32,2	34,2	36,2
LF 400/HE 50 (7/3)	5 % de butilglicol	23°C	31,8	32,3	33,4	35,1
Plurafac LF 431	5 % de butilglicol	23°C	31,4	33,2	35,7	38,2
LF 431/HE 50 (7/3)	5 % de butilglicol	23°C	31,9	34,3	35,3	35,9

Las medidas se llevaron a cabo con una concentración de 1,0 g de agente tensioactivo, o bien de mezcla de agentes tensioactivos en 1 l del disolvente indicado. Se determinó la tensión superficial de la disolución mediante resolución de tiempo con un tensiómetro de presión de burbuja. También en este caso se identifica que el booster, componente a2 (aquí Emulan HE 50), especialmente en tiempos cortos, es apto para reducir la tensión superficial si se emplea como aditivo a otro agente tensioactivo. La tensión superficial en tiempos cortos es siempre más reducida que la del agente tensioactivo empleado, y de manera simultánea claramente más reducida que la de una disolución de booster (en este caso Emulan HE 50).

También aquí se identifica de nuevo que el efecto es reconocible también en presencia de un disolvente (como butilglicol).

Las tensiones superficiales se midieron con un tensiómetro de presión de burbuja de la firma Lauda (modelo MPT 2).

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 313 370 T3

TABLA 4

Comportamiento de espumado en el ensayo de espuma de circulación (en ajuste a prEN 14371:2004)

Medida en agua como disolvente	Resultados a 25°C, 0,1 g/l		
	Espumabilidad según prEN 14371:2004	Espuma 1 min tras fin de la circulación	Espuma al final del ensayo (15 min)
Plurafac LF 431	200 ml	30 ml	0
Plurafac LF 431/ Emulan HE 50 (7/3)	260 ml	40 ml	0
Pluronic PE 6100	180 ml	0	0
Lutensol AO 7	> 1500 ml	1500 ml	1500 ml
Lutensol TO 8	> 1500 ml	1500 ml	1250 ml
Lutensol TO 12	> 1500 ml	1500 ml	1500 ml
Dynol 604	260 ml	40 ml	40 ml
Surfynol S 104	160 ml	0	0

TABLA 5

Medida en una mezcla de un 5 % de butilglicol y un 95 % de agua	Resultados a 25°C, 0,1 g/l		
	Espumabilidad según prEN 14371:2004	Espuma 1 min tras fin de la circulación	Espuma al final del ensayo (15 min)
Plurafac LF 400	110 ml	0	0
Plurafac LF 400/ Emulan HE 50 (7/3)	115 ml	0	0
Plurafac LF 431	40 ml	0	0
Plurafac LF 431/ Emulan HE 50 (7/3)	80 ml	0	0
Pluronic PE 6100	180 ml	0	0
Dynol 604	90 ml	0	0
Surfynol S 104	150 ml	0	0

Los datos en las tablas 4 y 5 se midieron respectivamente a 25°C y una concentración de 0,1 g/l de sustancia de ensayo en el respectivo disolvente (agua o 5% de butilglicol).

De los datos de las tablas se desprende que las formulaciones con un booster (en este caso Emulan HE 50) son tan buenas o incluso mejores en comportamiento de espumado que antiespumantes conocidos de uso común en el mercado, como Pluronic PE 6100 o Surfynol S 104. Esto se puede aplicar especialmente a medidas que se llevan a cabo en presencia de otro disolvente (como butilglicol).

Por lo tanto, las formulaciones con un componente a2 según la invención, un booster, son empleables también respecto a su comportamiento de espumado en aplicaciones de revestimiento, es decir, formulaciones de agentes de revestimiento.

ES 2 313 370 T3

REIVINDICACIONES

1. Formulación de agente de revestimiento, que contiene

(A) un 0,001 a un 15% en peso de una mezcla como componente (A) que contiene como componente a1 al menos un agente tensioactivo no iónico seleccionado a partir de alcoxilatos con 2 a 5 átomos de carbono de alcoholes con 9 a 20 átomos de carbono, que presentan en media un grado de alcoxilado de 3 - 30, y como componente a2 al menos un compuesto correspondiente a la fórmula general (I)



en la que

R¹ significa fenilo, substituido opcionalmente, un resto derivado de hexanol, butanol, pentanol, heptanol, octanol y mezclas de los mismos,

R² significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono,

R³ significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, benzoilo, acetilo, acrílo o metacrilo,

n significa un valor medio de 0 a 10,

m significa un valor medio de 1 a 10, siendo $n + m \leq 10$ y $m > n$,

pudiendo estar distribuidas estadísticamente, o dispuestas en bloques las unidades estructurales óxido de alquileo, en caso dado diferentes, ascendiendo la proporción ponderal de componente a1 respecto a componente a2 a 1 : 4 hasta 7 : 3,

(B) un 1 a un 95% en peso de agentes aglutinantes que forman capas y resinas como componente (B),

(C) un 0 a un 80% en peso de cargas como componente (C),

(D) un 0 a un 40% en peso de pigmentos como componente (D),

(E) un 0 a un 20% en peso de otros aditivos como componente (E), y

(F) un 0 a un 90% en peso de disolventes orgánicos y/o agua como componente (F),

dando por resultado un 100% en peso la suma de porcentajes en peso de los componentes (A) a (F), **caracterizado** porque la mezcla (A) en una concentración de 0,2 g/l en agua a 23°C conduce a una reducción del ángulo de contacto sobre acero en comparación con agua pura después de 1 s en al menos 15°, preferentemente al menos 20°, y la mezcla en CNOMO (prEN 14371:2004, 0,1 g/l, 25°C, medida en agua) posee una espumabilidad de menos de 1200 ml en el proceso de trasiego.

2. Formulación según la reivindicación 1, **caracterizada** porque en la mezcla (A) se emplea como componente a1 exactamente un agente tensioactivo.

3. Formulación según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada** porque en el componente a2 R³ significa hidrógeno.

4. Formulación según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque n significa 0 y m significa 3 - 9 si en el componente a2 R¹ es fenilo.

5. Formulación según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque n significa ≤ 2 y m significa 3 - 6 si en el componente a2 R¹ es un resto derivado de hexanol, butanol, pentanol, octanol, y mezclas de los mismos.

6. Empleo de una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 5 para la reducción de la tensión interfacial en una sustancia de revestimiento mediante adición a la sustancia de revestimiento.

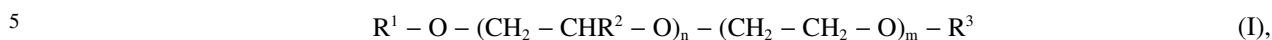
7. Empleo según la reivindicación 6, **caracterizado** porque la sustancia de revestimiento es una formulación de esmalte.

8. Empleo según la reivindicación 7, **caracterizado** porque la formulación de esmalte contiene agua.

9. Empleo según la reivindicación 8, **caracterizado** porque la formulación de esmalte, referido a la cantidad total de disolventes orgánicos y agua, contiene a lo sumo un 10% en peso de disolvente orgánico.

ES 2 313 370 T3

10. Mezcla que contiene como componente a1 al menos un agente tensioactivo no iónico seleccionado a partir de etoxilatos de alcoholes con 9 a 20 átomos de carbono, que presentan en media un grado de alcoxilado de 3 - 30, y como componente a2 al menos un compuesto correspondiente a la fórmula general (I)



en la que

10 R^1 significa fenilo, substituido opcionalmente, un resto derivado de hexanol, butanol, pentanol, heptanol, octanol y mezclas de los mismos,

R^2 significa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono,

15 R^3 significa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, benzoilo, acetilo, acrílo o metacrilo,

n significa un valor medio de 0 a 10,

m significa un valor medio de 1 a 10, siendo $n + m \leq 10$ y $m > n$,

20 pudiendo estar distribuidas estadísticamente, o dispuestas en bloques las unidades estructurales óxido de alquileo, en caso dado diferentes,

25 **caracterizada** porque la mezcla, en una concentración de 0,2 g/l en agua a 23°C, conduce a una reducción del ángulo de contacto sobre acero en comparación con agua pura en al menos 15° después de 1 s, y la mezcla en CNOMO (prEN 14371: 2004, 0,1 g/l, 25°C, medida en agua) posee una espumabilidad de menos de 1200 ml en el proceso de trasiego, ascendiendo la proporción de componente a1 respecto a componente a2 a 1 : 4 hasta 7 : 3.

30

35

40

45

50

55

60

65