

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 844 943**

51 Int. Cl.:

| | | | | | |
|--------------------|-----------|--------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C08G 59/50 | (2006.01) | C09D 5/14 | (2006.01) | C08G 73/02 | (2006.01) |
| C07D 403/14 | (2006.01) | C09D 133/12 | (2006.01) | | |
| C07C 209/68 | (2006.01) | C09D 153/02 | (2006.01) | | |
| C07C 215/08 | (2006.01) | C08K 5/103 | (2006.01) | | |
| C07C 227/02 | (2006.01) | C08K 5/17 | (2006.01) | | |
| C07C 229/16 | (2006.01) | C08K 5/3492 | (2006.01) | | |
| C07D 251/30 | (2006.01) | E01F 9/518 | (2006.01) | | |
| C08F 220/14 | (2006.01) | C08G 59/14 | (2006.01) | | |
| C09D 5/00 | (2006.01) | C08G 73/00 | (2006.01) | | |
| C09D 5/02 | (2006.01) | C09D 7/63 | (2008.01) | | |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.01.2015** **PCT/US2015/012052**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.09.2015** **WO15142416**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2015** **E 15764165 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2020** **EP 3119829**

54 Título: **Reticulación controlada de polímeros de látex con aminas polifuncionales**

30 Prioridad:

17.03.2014 WO PCT/US2014/030265

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.07.2021

73 Titular/es:

ENNIS PAINT, INC. (100.0%)
115 Todd Court
Thomasville, NC 27360, US

72 Inventor/es:

LI, HAIBO;
NEWELL, KEVIN y
CHEEK, JEREMY

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 844 943 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Reticulación controlada de polímeros de látex con aminas polifuncionales

Antecedentes

5 Esta divulgación se refiere al campo de la química de emulsiones. En concreto, se refiere a distintas composiciones de látex polimerizado basadas en soluciones que inicialmente son emulsiones estables, hasta que son utilizadas como recubrimientos y/o pinturas. Más concretamente, estas composiciones de látex se mantienen estables en presencia de una cantidad específica de hidróxido amónico para mantener un pH elevado, con el fin de evitar una interacción prematura (pregelificación) entre las partículas de látex que dé lugar a la sedimentación y la reticulación intrapartículas y/o entre partículas de los aglutinantes del látex. Estas soluciones son ricas en amoníaco (NH₃) —utilizando hidróxido amónico— y, por consiguiente, muy básicas; por eso, cuando el NH₃ se evapora rápidamente, el pH de las soluciones se reduce cuando se aplica sobre superficies. Este proceso actúa como desencadenante de la reticulación controlada del látex (aglutinante) cuando interactúa con las aminas polifuncionales de la presente divulgación durante la aplicación y el secado. La búsqueda de pinturas de tráfico de base acuosa y secado rápido requiere que se produzcan interacciones fuertes y efectivas entre el aglutinante del látex y los reticulantes de amina polifuncional solubles en agua, para garantizar un endurecimiento rápido a un elevado espesor adecuado (en una aplicación gruesa de una sola capa) que dé lugar a la correspondiente resistencia al agua.

Las composiciones de recubrimiento acuosas continúan sustituyendo cada vez en más sectores a las composiciones de recubrimiento tradicionales a base de disolventes orgánicos. Las pinturas, las tintas, los sellantes y adhesivos, por ejemplo, antes se formulaban con disolventes orgánicos y ahora se formulan como composiciones acuosas. Esto reduce la exposición potencialmente nociva a compuestos orgánicos volátiles (COV) que habitualmente se encuentran en las composiciones a base de disolventes orgánicos. La migración de las composiciones a base de disolventes orgánicos a acuosas conlleva beneficios para la salud y seguridad; sin embargo, las composiciones de recubrimiento acuosas deben cumplir o superar las normas de rendimiento esperadas para las composiciones a base de disolventes. La necesidad de cumplir o superar las normas de rendimiento de las composiciones a base de disolventes orgánicos hace que se conceda mayor importancia a las características y propiedades de las composiciones de polímeros de base acuosa utilizadas en las composiciones de recubrimiento acuosas.

La industria del látex y, más concretamente, los productos de pinturas de tráfico a base de látex han tenido históricamente el objetivo de desarrollar sistemas eficaces de reticulación "de un componente" (aplicación de una sola capa de espesor adecuado) o de un solo paso. El sistema ideal permite la formación de una película antes de que se produzca una reticulación sustancial mientras se aplica el látex a las superficies. La naturaleza de esta tecnología de recubrimiento requiere que se mantenga estable durante el almacenamiento y que seque rápidamente solo cuando se proceda a su aplicación. La composición estructural de estos sistemas acuosos debe ser no reactiva en estado húmedo, pero muy tendente al enlace iónico (en condiciones ambiente) en estado seco, lo que en el presente documento se denomina reticulación latente. El resultado de la reticulación latente sería un buen látex formador de película con excelente dureza y muy resistente al desgaste por agua.

Existe abundante documentación publicada en la técnica sobre diversas composiciones químicas "de un componente", incluyendo aquellas basadas en epoxis (concretamente, glicidil metacrilato), silanos, isocianatos y carbonilos (incluyendo acetoacetoxi etil metacrilato y acetoacetoxietil metacrilato —AAMA—). La mayoría de estas publicaciones y/o patentes concedidas han demostrado la presencia de reticulación, mostrando una resistencia mejorada a los disolventes.

Para aumentar el tiempo útil de aplicación (o la estabilidad), se ha descubierto que las composiciones que contienen acetoacetato y grupos de amina bloquean los grupos de amina de la poliamina con una cetona o aldehído para formar los correspondientes compuestos de ketimina o aldimina antes de mezclarse con un polímero funcional de acetoacetato. Ejemplos de estas composiciones no acuosas se divulgan en la Patente USA N° 4.772.680. A pesar de que se puede conseguir una estabilidad mejorada con aldquinas aromáticas específicas, se siguen formando subproductos volátiles y las composiciones no tienen aplicación en recubrimientos de base acuosa, por lo que se limitan a recubrimientos que utilizan disolventes orgánicos como vehículo.

WO 95/09209 describe una composición de recubrimiento susceptible de reticulación que comprende una dispersión formadora de película acuosa de polímero de adición que comprende grupos funcionales de acetoacetato y una poliamina básicamente no volátil que tiene al menos dos grupos de amina primarios y donde la ratio de moles de acetoacetato en los grupos amina primarios es de entre 1:4 y 40:1.

EP 555 774 y WO 96/16998 describen el uso de látexes de acetoacetoxietil metacrilato carboxilado mezclados con aminas multifuncionales (como dietilentriamina) para obtener un sistema estable de un componente. En EP 555 774, el sistema se estabiliza utilizando ácido vinílico polimerizado con AAEM y el látex es "neutralizado" con una poliamina. La

patente revela que los grupos carboxilo deberían tener un porcentaje de entre 70 y 96 moles en los grupos acetoacetoxi. WO 96/16998 describe similarmente un proceso de polimerización con el ácido vinílico y AAEM se polimeriza en la primera fase.

5 EP 744 450 describe composiciones de recubrimiento acuosas que contienen polímeros funcionales de acetoacetato con un peso molecular medio ponderado de 100 000 o superior y que contienen grupos funcionales de acetoacetato y grupos funcionales ácidos, y amina multifuncional.

10 EP 778 317 describe una dispersión polimérica autoreticulante acuosa que comprende un componente polimérico (un polímero relativamente hidrófobo que tiene un número Hansch $> 1,5$, al menos un 5% de un grupo carbonilo funcional capaz de reaccionar con una fracción de nitrógeno, y al menos un 1% de un grupo funcional no ácido que tiene al menos dos fracciones funcionales de amina, y una cantidad efectiva de base para inhibir la gelificación. En la patente se indica que al menos parte de la reticulación de la composición puede tener lugar en la fase líquida, posiblemente en el plazo de una a cuatro horas desde que se añade la amina polifuncional no polimérica. Se postula que la adición de base a los contenidos del reactor compite con las fracciones de amina funcionales frente a las fracciones de tipo acetoacetoxi funcionales, reduciendo de este modo el grado de reticulación y/o mejorando la estabilidad coloidal de la dispersión de polímero que se forma cuando se produce la reacción de reticulación.

15 La Patente USA N° 5 498 659 divulga una formulación polimérica acuosa de un solo compuesto que consiste básicamente en un vehículo acuoso evaporable, al menos un ingrediente polimérico que tiene fracciones funcionales de ácido suspendidas capaces de formar estructuras de enamina estables, una amina polifuncional no polimérica que tiene al menos dos fracciones funcionales de amina, y una cantidad efectiva de base para inhibir la gelificación. En la patente se indica que al menos parte de la reticulación de la composición puede tener lugar en la fase líquida, posiblemente en el plazo de una a cuatro horas desde que se añade la amina polifuncional no polimérica. Se postula que la adición de base a los contenidos del reactor compite con las fracciones de amina funcionales frente a las fracciones de tipo acetoacetoxi funcionales, reduciendo de este modo el grado de reticulación y/o mejorando la estabilidad coloidal de la dispersión de polímero que se forma cuando se produce la reacción de reticulación.

20 Geurink, et al, "Analytical Aspects and Film Properties of Two-Pack Acetoacetate Functional Latexes", Progress in Organic Coatings 27 (1996) 73-78, señalan que la reticulación de látexes de acetoacetato funcional con compuestos de poliamina es muy rápida y que esta reticulación apenas es obstaculizada por las enaminas existentes. Se afirma además que se observan signos muy claros de que la reticulación se produce rápidamente en estado húmedo, en la superficie de las partículas inmediatamente después de mezclar los componentes. Concluyen que, como resultado de la reticulación en las partículas, se dificulta el proceso de formación de película.

30 En las publicaciones antes descritas, la vida útil de aplicación de las formulaciones de látex se demuestra por la ausencia de sedimentación. Sin embargo, es muy posible que la reticulación se produzca dentro de cada partícula, sin provocar que el látex se coagule o gelifique (por ej., pérdida de estabilidad coloidal). Este tipo de reticulación intrapartículas (antes del secado) limita la capacidad del látex para formar una película tras el secado. Esto, a su vez, reduce la integridad de la película y el rendimiento del polímero. Por consiguiente, sigue existiendo una necesidad de verdaderos sistemas de reticulación latente —aquellos en los que se inhiba la reticulación intrapartículas hasta después de la formación de la película. En particular, existe la necesidad de disponer de sistemas de reticulación latente "de un componente" que sean útiles en una amplia gama de aplicaciones de látex, y que además sean simples y rentables. Entre estas aplicaciones se incluirían los recubrimientos decorativos y protectores, adhesivos, aglutinantes no tejidos, textiles, recubrimientos de papel, marcas de tráfico, tintas, etc.

40 En cada caso, la ventaja sería un polímero flexible y dúctil que se convierte en una película de látex más dura y resistente tras el secado. EP0409459 divulga una composición de recubrimiento acuosa que comprende un látex estabilizado aniónicamente, una amina polifuncional y una base volátil, que se puede usar como pintura para el marcado de pavimentos o carreteras.

En general, se utilizan los siguientes acrónimos en el cuerpo de texto de esta especificación y proporcionan información sobre las estructuras y compuestos químicos que se indican a continuación:

TGIC = Triglicidil isocianurato

45 NPDGE = Neopentil diglicidil éter

AGE = Alil glicidil éter

BDGE = Butanediol diglicidil éter

PEGDGE = Poli(etilen glicol) diglicidil éter

DMAPA = N,N-dimetilaminopropilamina

50 DEAPA = N,N-dietilaminopropilamina

DEA = dietilamina

DAB = 1,4-diaminobutano

MAA = ácido metacrílico

tBHP = t-butilhidroperóxido

5 BA = butilacrilato

MMA = metilacrilato

MAA = ácido metacrílico

SDS = dodecilsulfato sódico

APS = persulfato amónico

10

Breve descripción de las figuras:

La Fig. 1 es un diagrama de flujo que refleja diversas opciones para la preparación de aminas polifuncionales de la presente divulgación.

15 La Fig. 2 recoge una presentación fotográfica de los resultados de desgaste por agua de las formulaciones de pintura de látex con y sin reticulante, testados con un tiempo de secado de 30 minutos.

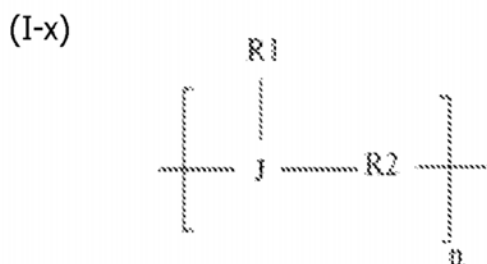
Las Fig. 3a y 3b proporcionan espectros FTIR de una formulación de látex con un reticulante de amina polifuncional de la presente divulgación en comparación con otras formulaciones de látex que no contienen estos mismos reticulantes de amina.

20 Resumen

La presente invención se divulga en las reivindicaciones.

Un primer aspecto de la presente divulgación incluye reticulantes de amina polifuncional que comprenden unidades recurrentes obtenidas de la reacción de una fracción de triglicídilo con monómeros amino mono, di-, o tri-funcionales, o una combinación de monómeros amino mono/bi, mono/tri, mono/tetra, bi/bi, bi/tetra, tri/tri, tri/tetra y tetra/tetra funcionales resultantes en una amina polifuncional de la fórmula (I-x):

25



Donde el sustituyente I es el resultado de una reacción de apertura de anillo durante la sustitución nucleofílica de una fracción de bi- o tri-glicídilo y donde R1 se selecciona del grupo compuesto por: dimetilamina, dietilamina, dietanolamina, dipropilamina, pirrolidina, piperidina, 1-metilpiperazina, N,N,N-trimetil-1,2-etanodiamina, N,N,N-trietil-1,2-etanodiamina, N-metil-N,N-dietil-1,2-etanodiamina, N-etil-N,N-dimetil-1,2-etanodiamina, N-metil-N,N-dietil-1,3-propanodiamina, N-etil-N,N-dimetil-1,3-propanodiamina, metilamina, etilamina, 1-propilamina, etanolamina, 2-propilamina, 1-butilamina, 2-butilamina, 2-metil-2-propilamina, piperazina, N,N-dimetil-etildiamina, N,N-dietil-etildiamina, N,N-dimetil-propildiamina, N,N-dietil-propildiamina, N,N-dimetilaminopropilamina, N,N-dimetiletilenamina, N,N-dietilaminopropilamina, N,N-dietilaminoetilenamina, aminoetil-piperazina, N-metil-1,2-etanodiamina, N-etil-1,2-etanodiamina, N-metil-1,3-propandiamina, N-etil-1,3-propandiamina, 1,2-diaminetano, 1,3-diaminpropano, 1,4-diaminbutano, cadaverina, cistamina, 1,6-diaminhexano, 1,2-diaminbenceno, 1,3-diaminbenceno, 1,4-diaminbenceno, 1,4-diaminbutanol, ácido 4,4-diamino-3-hidroxibutanoico, 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanmetilamina, 2,2'-oxibis etanamina, alanina, y lisina;

30

35

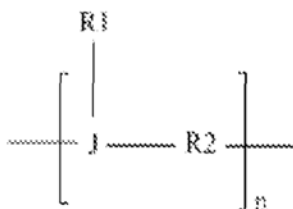
y donde R2 se selecciona del grupo compuesto por metilamina, etilamina, 1-propilamina, etanolamina, 2-propilamina, 1-butilamina, 2-butilamina, 2-metil-2-propilamina, piperazina, N,N-dimetil-etildiamina, N,N-dietil-etildiamina, N,N-dimetilpropildiamina, N,N-dietil-propildiamina, N,N-dimetilaminopropilenamina, N,N-dimetiletilenamina, N,N-dietilaminopropilenamina, N,N-dietilaminoetilenamina, aminoetilpiperazina, N-metil-1,2-etandiamina, N-etil-1,2-etandiamina, N-metil-1,3-propandiamina, N-etil-1,3-propandiamina, 1,2-diaminetano, 1,3-diaminpropano, 1,4-diaminbutano, cadaverina, cistamina, 1,6-diaminhexano, 1,2-diaminbenceno, 1,3-diaminbenceno, 1,4-diaminbenceno, 1,4-diaminbutanol, ácido 4,4-diamin-3-hidroxibutanoico, 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanmetilamina, 2,2'-oxibis etanamina, alanina, lisina;

y donde R1 es igual a o diferente de R2;

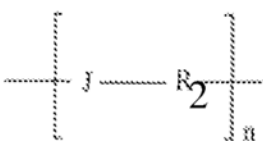
y donde n es un número de 10 a 100.

Más específicamente, las aminas polifuncionales se seleccionan entre una de las estructuras generales de las fórmulas (I-x) y/o (I-x-a) a (I-x-f):

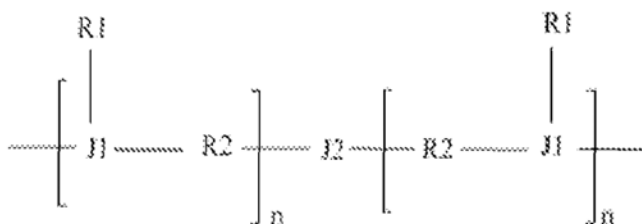
(I-x)



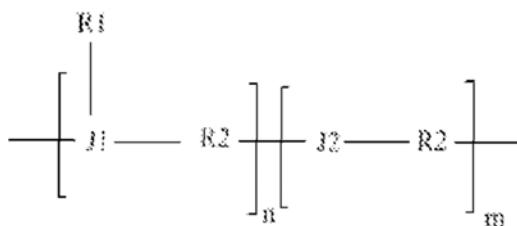
(I-x-a)



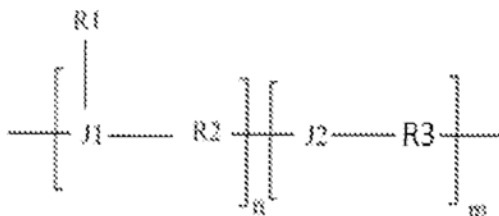
(I-x-b)



(I-x-c)



(I-x-d)



donde los sustituyentes J, J1 y J2 son el resultado de una reacción de apertura de anillo durante la sustitución nucleofílica de una fracción de bi- o tri-glicidilo;

y donde J es igual a o diferente de J1 y J2;

y donde J1 es igual a o diferente de J2;

y donde R1 se selecciona del grupo compuesto por: dimetilamina, dietilamina, dietanolamina, dipropilamina, pirrolidina, piperidina, 1-metilpiperazina, N,N,N-trimetil-1,2-etanodiamina, N,N,N-trietil-1,2-etanodiamina, N-metil-N,N-dietil-1,2-
 5 etanodiamina, N-etil-N,N-dimetil-1,2-etanodiamina, N-metil-N,N-dietil-1,3-propanodiamina, N-etil-N,N-dimetil-1,3-propanodiamina, metilamina, etilamina, 1-propilamina, etanolamina, 2-propilamina, 1-butilamina, 2-butilamina, 2-metil-2-propilamina, piperazina, N,N-dimetil-etildiamina, N,N-dietil-etildiamina, N,N-dimetil-propildiamina, N,N-dietil-propildiamina, N,N-dimetilaminopropilena-
 10 mina, N,N-dimetiletilenamina, N,N-dietilaminopropilena-
 mina, N,N-dietilaminoetilenamina, aminoetil-piperazina, N-metil-1,2-etanodiamina, N-etil-1,2-etanodiamina, N-metil-1,3-propandiamina, N-etil-1,3-propandiamina, 1,2-diaminetano, 1,3-diaminpropano, 1,4-diaminbutano, cadaverina, cistamina, 1,6-diaminhexano, 1,2-diaminbenceno, 1,3-diaminbenceno, 1,4-diaminbenceno, 1,4-diaminbutanol, ácido 4,4-diamino-3-hidroxibutanoico, 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanmetilamina, 2,2'-oxibis etanamina, alanina, y lisina;

y donde R2 y R3 se seleccionan del grupo compuesto por metilamina, etilamina, 1-propilamina, etanolamina, 2-propilamina, 1-butilamina, 2-butilamina, 2-metil-2-propilamina, piperazina, N,N-dimetil-etildiamina, N,N-dietil-etildiamina, N,N-dimetilpropildiamina, N,N-dietil-propildiamina, N,N-dimetilaminopropilena-
 15 mina, N,N-dimetiletilenamina, N,N-dietilaminopropilena-
 mina, N,N-dietilaminoetilenamina, aminoetilpiperazina, N-metil-1,2-etandiamina, N-etil-1,2-etandiamina, N-metil-1,3-propandiamina, N-etil-1,3-propandiamina, 1,2-diaminetano, 1,3-diaminpropano, 1,4-diaminbutano, cadaverina, cistamina, 1,6-diaminhexano, 1,2-diaminbenceno, 1,3-diaminbenceno, 1,4-diaminbenceno, 1,4-diaminbutanol, ácido 4,4-diamino-3-hidroxibutanoico, 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanmetilamina, 2,2'-oxibis etanamina, alanina, lisina;

y donde R1 es igual a o diferente de R2 y R3;

y donde R2 es igual a o diferente de R3;

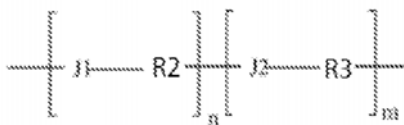
y donde n es un número entre 10 y 100.

y donde m es igual a o diferente de n.

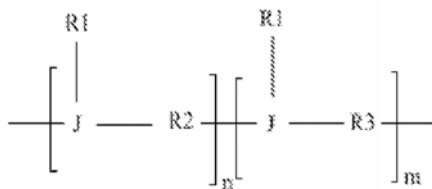
Cualquier amina polifuncional mostrada anteriormente se puede utilizar en fórmulas de pintura de látex como reticulante. Asimismo, el reticulante de amina polifuncional de cualquier fórmula de tipo (I-x) que contenga los grupos -NH o -NH2 con unidades de repetición, n, puede ser posteriormente tratado con compuestos de glicidil alqueno, favorablemente alil glicidil éter,

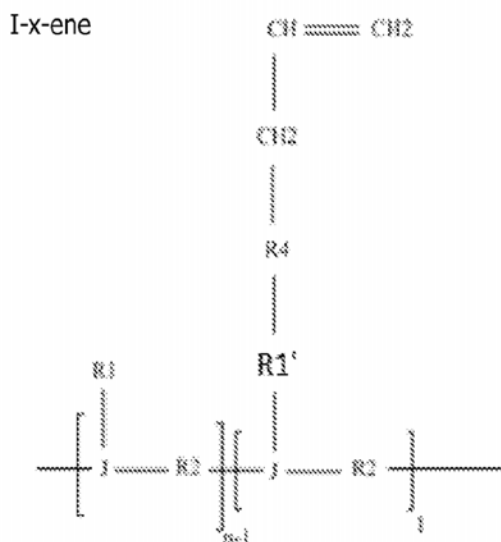
y la amina polifuncional de cualquier fórmula (I-x) y/o (I-x-a) a (I-x-f) debe portar un grupo -NH o -NH2, para su posterior reacción con un compuesto de glicidil alqueno para la introducción de un grupo alqueno como se muestra debajo;

(I-x-e)



(I-x-f)



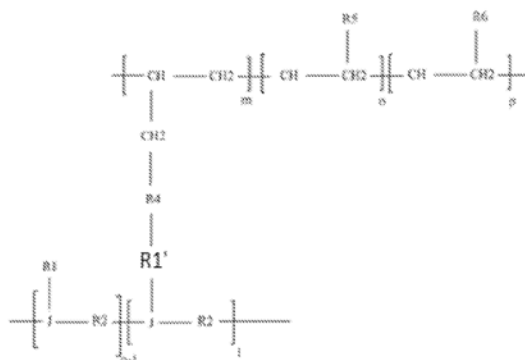


y donde la reacción entre la amina polifuncional seleccionada de las fórmulas (I-x) y/o (I-x-a) a (I-x-f) y el alil glicidil éter se produce a través del enlace amino-glicidilo;

y donde la adición del grupo alilo reactivo a la estructura de la fórmula (I-x) se produce solo una vez por molécula.

- 5 Los reticulantes de amina polifuncional son capaces de proporcionar la estructura de la fórmula (I-x-ene) que cuando reacciona con MAA y ACR forma copolímeros de la fórmula II-x;

(II-x)



donde J es el resultado de una reacción de apertura de anillo durante la sustitución nucleofílica de una fracción de bi- o tri-glicidilo;

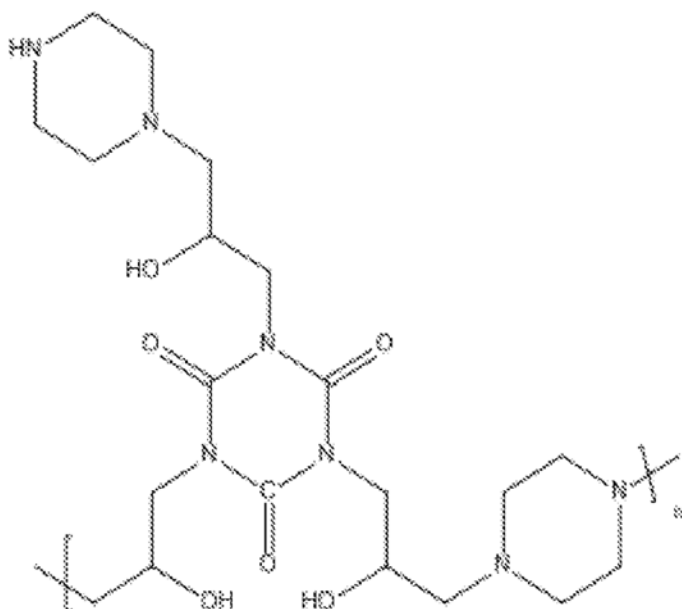
- 10 y donde R1 y R2 se seleccionan del grupo compuesto por metilamina, etilamina, 1-propilamina, etanolamina, 2-propilamina, 1-butilamina, 2-butilamina, 2-metil-2-propilamina, piperazina, N,N-dimetil-etildiamina, N,N-dietil-etildiamina, N,N-dimetilpropildiamina, N,N-dietil-propildiamina, N,N-dimetilaminopropilamina, N,N-dimetiletilenamina, N,N-dietilaminopropilamina, N,N-dietilaminoetilenamina, aminoetilpiperazina, N-metil-1,2-etandiamina, N-etil-1,2-etandiamina, N-metil-1,3-propandiamina, N-etil-1,3-propandiamina, 1,2-diaminetano, 1,3-diaminpropano, 1,4-diaminbutano, cadaverina, cistamina, 1,6-diaminhexano, 1,2-diaminbenceno, 1,3-diaminbenceno, 1,4-diaminbenceno, 1,4-diaminbutanol, ácido 4,4-diamin-3-hidroxibutanoico, 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanmetilamina, 2,2'-oxibis etanamina, alanina, y lisina;
- 15

y donde R1 es igual a o diferente de R2;

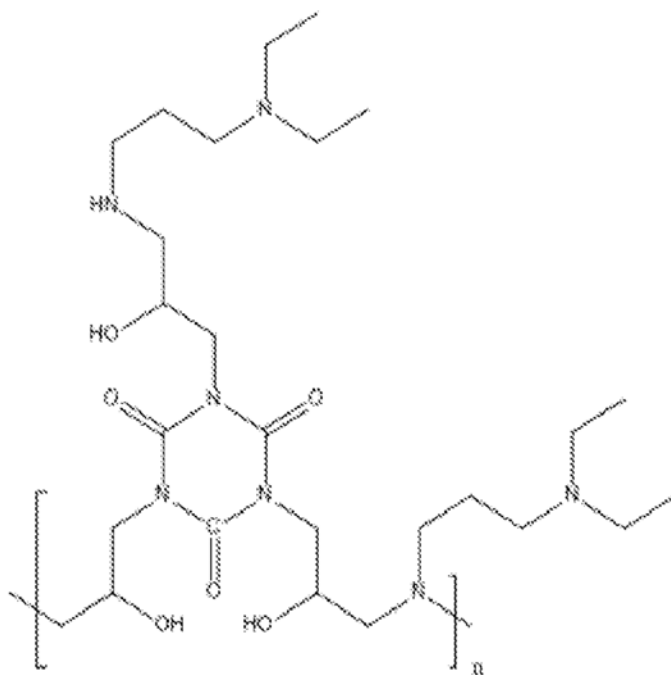
y donde R1' es R1 desprotonado con pérdida de protón en el sitio de NH o NH2;

- y donde R4 es el grupo de conexión entre el cuerpo de poliamina y la funcionalidad del alqueno. Si se emplea AGE en esta preparación, el grupo conector es - CH₂CH(OH)CH₂O-. Se pueden crear variaciones de R4 con cada compuesto de glicidil alqueno de conexión diferente. Potencialmente, el compuesto de glicidil alqueno de conexión se puede seleccionar entre: alil glicidil éter, vinil glicidil éter, óxido de vinil ciclohexeno, glicidil metacrilato, glicidil acrilato, glicidil acrilamida y glicidil metacrilamida.
- 5 y donde n-1 es un número entre cuatro y 19;
- y donde m es un número entre 1 y 100;
- y donde 0 es un número entre 1 y 100;
- y donde p es un número entre 1 y 100;
- 10 y donde la unidad de repetición que porta R5 resulta de la polimerización de un monómero soluble en agua que tiene un doble enlace carbono-carbono, C=C, preferiblemente un ácido acrílico o un derivado de ácido acrílico;
- y donde la unidad de repetición que porta R6 resulta de la polimerización de un monómero soluble en agua que tiene un doble enlace carbono-carbono, C=C, preferiblemente acrilamida o un derivado de acrilamida;
- y donde la estructura resultante es mayor que o igual a 50 000 daltons.
- 15 Como se ilustra en el diagrama de flujo [100] de la Figura 1, las composiciones de reticulantes de látex de aminas polifuncionales se seleccionan de al menos un compuesto del grupo que consta de las fórmulas (I-x) y/o (I-x-a a I-x-f) [102], compuestas por una fracción de bi- o tri- glicidilo [104] y amina(s) [106]. A los efectos de la presente divulgación, I-x se muestra (pero no se limita a un ejemplo limitante) formando compuestos estructurales (I-x-1), (I-x-2), y (I-x-3). Estas tres estructuras se desarrollan con una síntesis de un paso que crea los productos (I-x) (compuestos estructurales) [108]
- 20 y no incluyen ningún enlace C=C. Si se selecciona para el uso como producto final, los productos (I-x) de proceso de un paso se pueden utilizar sin ningún tratamiento posterior. Los productos (I-x) de amina polifuncional [108] que contienen una fracción -NH o -NH₂ [110] se pueden tratar posteriormente para formar productos finales del proceso de dos pasos [124] o se pueden utilizar sin ningún tratamiento posterior como un -NH o -NH₂ final que contiene un producto de proceso de un paso [116]. Los productos de amina polifuncional (I-x) [108] sin una fracción -NH o -NH₂ [110] solo se pueden
- 25 utilizar como producto final del proceso de un paso [118].
- Cuando el compuesto estructural (I-x) [108] se hace reaccionar con AGE (o cualquiera de los compuestos de glicidil alqueno proporcionados) [112], el resultado es la formación de la estructura intermedia I-x-ene [114] (representada como I-x-ene), pero se puede preparar a partir de cualquiera de las estructuras I-x y/o I-x-a a I-x-f [102] mostradas, que incluyen las fracciones -NH o -NH₂ [110]. La estructura intermedia I-x-ene [114] se prepara de forma que se pueda
- 30 añadir MAA y ACR (o derivados de estos) [120] para aumentar el peso molecular.
- Alternativamente, un proceso de dos pasos que forma los compuestos estructurales del reticulante II-x-1 y II-x-3 requiere la formación de los productos del proceso de un paso (I-x-1 o I-x-3) que incluyen fracciones -NH o -NH₂ (grupos laterales) [110] y la adición de AGE (u otro compuesto de glicidil alqueno) [112], resultante en el producto intermedio I-x-ene [114]. Este producto I-x-ene [114] va seguido de la adición de acrilamida y MAA o derivados de cualquiera de estos
- 35 [120 para proporcionar los productos (II-x) [122] que son ejemplos de productos finales del proceso de dos pasos [124]. Las características estructurales de cada uno de estos compuestos se proporcionan a continuación;

(I-x-1)

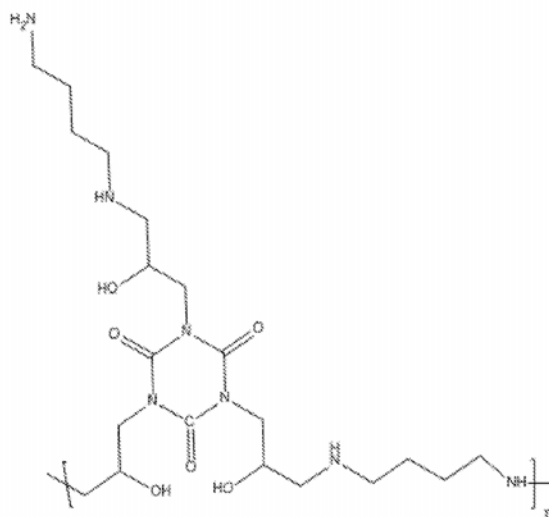


(I-x-2)



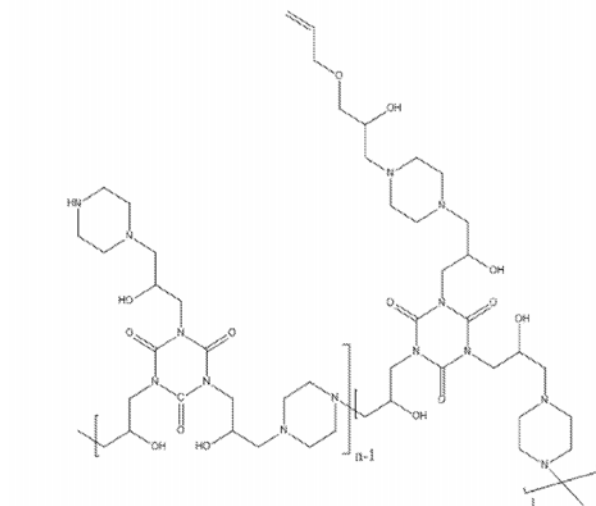
En otra realización, las composiciones de reticulantes de látex de amina polifuncional también pueden ser una composición intermedia formada antes de la polimerización preparada con la adición de alil glicidil éter (AGE) que comprende la fórmula (I-x-3);

(I-x-3)

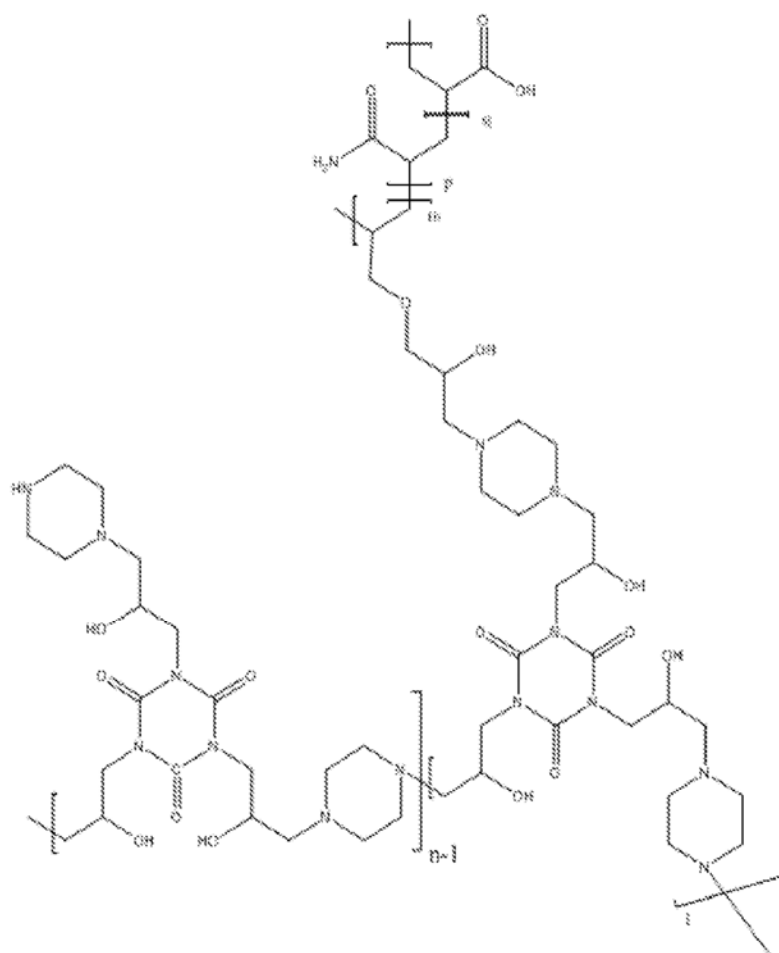


- 5 La composición intermedia de reticulante de látex de amina polifuncional anterior, cuando se hace reaccionar con un ácido metilacrílico (MAA) y una acrilamida (ACR), resulta en polímero de estructuras (II-x-1) y (I-x-3).

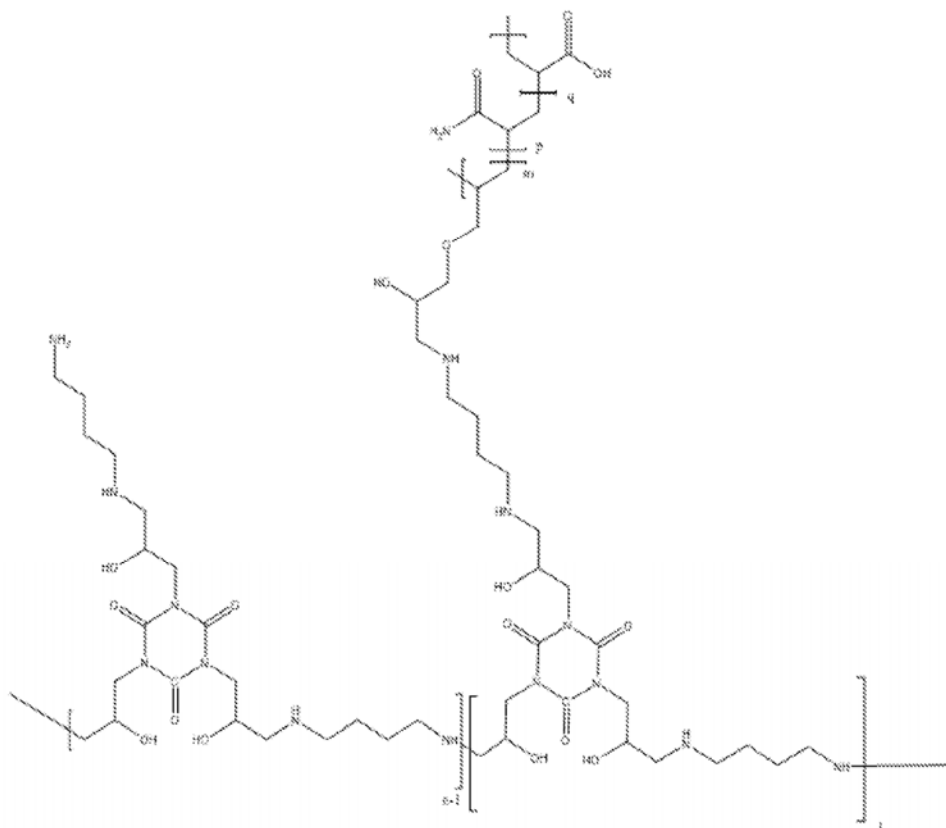
(I-x-1-ene)



(II-x-1)



(II-x-3)



Las estructuras (II-x-1) y (II-x-3) también pueden resultar en la producción de estructuras poliméricas con pesos moleculares superiores a los de los oligómeros de las mismas estructuras composicionales de (II-x-1) y (II-x-3).

5 Las formulaciones completas de pinturas que utilizan tanto un látex como las aminas polifuncionales descritas y proporcionadas anteriormente también son objeto de la presente divulgación. La pintura incluye adicionalmente al menos un dispersante, antiespumante, agente tensoactivo, biocida, amoníaco, agente de reología, pigmento, disolvente, coalescente y agua. La pintura puede ser utilizada como pintura de tráfico para la superficie de un pavimento.

Por otra parte, cuando la formulación de la pintura se aplica a superficies de pavimentos, se produce la reticulación de la pintura y puede aparecer resistencia al agua temprana a los 15-45 minutos.

10

Descripción detallada

15 La presente invención proporciona reticulantes de amina polifuncional para el uso en composiciones de polímero de látex y las composiciones de polímero de látex que los contienen. Las composiciones de polímero de látex de la presente invención incluyen típicamente, entre otros, látexes, dispersiones, microemulsiones o suspensiones. Las composiciones de polímero de látex de la presente invención pueden ser almacenadas a temperatura ambiente o moderadamente superior a la temperatura ambiente (por ej., entre unos 50 y 60 °C) y proporcionan adhesión y reticulación tras la formación de una película cuando se aplican en un sustrato. Una película o un recubrimiento formado con polímeros de la presente invención se puede curar a temperatura ambiente (curado ambiente) o a temperaturas elevadas (curado térmico).

20 Los aglutinantes de polímero de látex utilizados para preparar la composición de polímeros de base acuosa de la presente divulgación se preparan generalmente como partículas. Las partículas pueden ser estructuradas o no

estructuradas. Las partículas estructuradas incluyen, entre otras, partículas core-shell (interior-recubierta) y partículas de gradiente. El tamaño medio de la partícula del polímero puede oscilar entre unos 100 y unos 300 nm.

Las partículas del polímero tienen una forma esférica. En una realización, la partícula polimérica esférica puede tener una porción interior y una porción recubierta. La partícula polimérica core-shell también se puede preparar en forma multilobular, de cáscara de cacahuete, en forma de bellota o en forma de frambuesa. En estas partículas también es preferible que la porción interior comprenda entre aproximadamente el 20 y el 80 del peso total de dicha partícula y que la porción de la recubierta comprenda entre aproximadamente el 80 y el 20 del peso volumétrico total de la partícula.

La presente divulgación incluye composiciones y métodos para la preparación de aminas polifuncionales poliméricas y oligoméricas solubles en agua para el uso como agentes reticulantes en soluciones de emulsiones de látex de secado rápido. La amina polifuncional oligomérica/polimérica sintetizada en una reacción de un solo paso mediante reacción de glicidilo bi- o tri- funcional y/o grupos de glicidil isocianurato con bi-, tri- y tetra- aminas solubles en agua como los materiales de partida (reactivo) actúa como reticulante para pinturas de látex. Las aminas polifuncionales oligoméricas/poliméricas con peso molecular más bajo se pueden preparar con la misma química y el producto resultante se puede combinar con compuestos de glicidil alqueno —más preferiblemente, alil glicidil éteres (AGE)— en un proceso de reacción de dos pasos para formar oligómeros adicionales que son capaces de acumular peso molecular a través de la polimerización iniciada en el radical libre. La definición de si la estructura química es un oligómero o polímero depende del peso molecular medio del peso final (determinado principalmente por el número y el peso molecular) de las cadenas monoméricas estructurales de repetición.

El secado rápido y el curado adecuado debido a la reticulación de la emulsión de látex se desencadena por la evaporación rápida de NH₃ en la formulación de pintura concurrente con un aumento del pH de la emulsión durante y después de la aplicación en la superficie deseada. La interacción del aglutinante de látex junto con oligómeros (principalmente) de amina polifuncional reticulante resulta en polímeros de látex para el tráfico de secado rápido (en forma de pinturas o recubrimientos) que se endurecen rápidamente. Estas aminas poliméricas/oligoméricas proporcionan películas con una excelente resistencia al agua (especialmente al agua de lluvia), debido en parte a sus rápidos tiempos de curado. La pintura de secado rápido de base acuosa sirve como pintura de marcado de carreteras y pavimentos que se puede utilizar para pintar líneas o símbolos en carreteras, plazas de aparcamiento y caminos peatonales, etc.

En la presente divulgación, las aminas oligoméricas polifuncionales poseen grupos de extensión de cadena estructural que permiten adaptar el peso molecular del reticulante. Más específicamente, los ejemplos de amina polifuncional oligomérica/polimérica de esta divulgación se componen de monómeros de bi- o tri- glicidilo, o una combinación de monómeros di/di, di/tri, o tri/tri de glicidilo, y uno de los monómeros amino bi, tri o tetra, y una combinación de monómeros amino bi/bi, bi/tri, bi/tetra, mono/bi, mono/tri, mono/tetra, bi/tetra, tri/tetra funcionales.

La síntesis del reticulante final se puede completar como un proceso de un paso o de dos pasos. El proceso de un paso proporciona reticulantes novedosos resultantes de monómero de glicidilo/monómeros de glicidilo y monómero amino/monómeros amino. El proceso de dos pasos proporciona los reticulantes del proceso de un paso que se han hecho reaccionar posteriormente con AGE y polimerizado o copolimerizado con ácido metacrílico (MAA) y una acrilamida, formando estructuras complejas con grupos de amina poliméricos/oligoméricos funcionales suspendidos.

Selección de monómeros

El triglicidil isocianurato es el único monómero de glicidilo trifuncional utilizado en esta divulgación. Los monómeros de diglicidil incluyen: poli(propilen glicol) diglicidil éter, poli(etilen glicol) diglicidil éter, resorcinol glicidil éter, neopentil diglicidil éter, y butanediol diglicidil éter. El monómero o monómeros de glicidilo empleados en la divulgación pueden ser individuales o en combinación.

Los monómeros de amina empleados en este trabajo pueden ser bi-, tri- o tetra- monómeros o combinaciones de monómeros mono/bi, mono/tri, mono/tetra, bi/bi, bi/tri, bi/tetra, tri/tri, tri/tetra y tetra/tetra funcionales. En monómeros de amina, el número de funcionalidades se define por el número de enlaces N-H.

Una lista completa de monómeros de amina monofuncionales incluye: dimetilamina, dietilamina, dietanolamina, dipropilamina, pirrolidina, piperidina, 1-metilpiperazina, N,N,N-trimetil-1,2-etandiamina, N,N,N, trietil-1,2-etandiamina, N-metil-N,N-dietil-1,2-etandiamina, N-etil-N,N-dimetil-1,2-etandiamina, N-metil-N,N-dietil-1,3-propandiamina, y N-etil-N,N-dimetil-1,3-propandiamina,

Una lista completa de monómeros de amina bifuncionales incluye: metil-amina, etil-amina, 1-propilamina, etanolamina, 2-propilamina, 1-butilamina, 2-butilamina, 2-metil-2-propilamina, piperazina, N,N-dimetil-etildiamina, N,N-dietil-etildiamina, N,N-dimetilpropildiamina, N,N-dietilpropildiamina, N,N-dimetilaminopropilenamina, N,N- dimetiletilenamina, N,N-dietilaminopropilenamina, y N,N-dietilaminoetilenamina.

Una lista completa de monómeros de amina trifuncionales incluye: aminoetilpiperazina, N-metil-1,2-etandiamina, N-etil-1,2-etandiamina, N-metil-1,3-propandiamina, y N-etil-1,3-propandiamina.

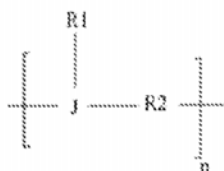
Una lista completa de monómeros de amina tetrafuncionales incluye: 1,2-diaminetano, 1,3-diaminpropano, 1,4-diaminbutano, cadaverina, cistamina, 1,6-diaminhexano, 1,2-diaminbenceno, 1,3-diaminbenceno, 1,4-diaminbenceno, 1,4-diaminbutanol, ácido 4,4-diamin-3-hidroxibutanoico, 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanmetilamina, 2,2'-oxibis etanamina, alanina, y lisina.

La creación de una poliamina oligomérica funcional de alqueno para la polimerización de radicales libres en dos pasos implica una reacción entre la correspondiente amina polifuncional oligomérica y los compuestos de glicidil alqueno. Una lista completa de compuestos de glicidil alqueno incluye: alil glicidil éter, vinil glicidil éter, óxido de vinil ciclohexeno, glicidil metacrilato, glicidil acrilato, glicidil acrilamida, glicidil metacrilamida.

Reacción de tipo I: Proceso de un solo paso

Un primer aspecto de la presente divulgación incluye reticulantes de amina polifuncional que comprenden unidades recurrentes obtenidas de la reacción de una fracción de triglicidilo con monómeros amino mono, di-, o tri-funcionales, o una combinación de monómeros amino mono/bi, mono/tri, mono/tetra, bi/bi, bi/tetra, tri/tri, tri/tetra y tetra/tetra funcionales resultantes en una amina polifuncional de la fórmula (I-x):

(I-x)



donde el sustituyente J es el resultado de una reacción de apertura de anillo durante la sustitución nucleofílica de una fracción de bi- o tri-glicidilo;

y donde R1 se selecciona del grupo compuesto por todas las aminas monofuncionales, bifuncionales, trifuncionales o tetrafuncionales posibles, como se ha indicado anteriormente;

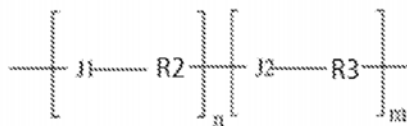
y donde R2 se selecciona del grupo de todas las aminas bifuncionales, trifuncionales o tetrafuncionales posibles;

y donde R1 es igual a o diferente de R2;

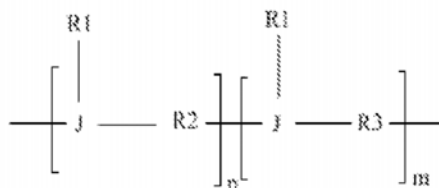
y donde n es un número entre 10 y 100;

Otras posibles estructuras para proporcionar aminas polifuncionales utilizando un proceso sintético de un solo paso se proporcionan en las fórmulas generales (I-x) y/o (I-x-a) a (I-x-f):

(I-x)



(I-x-f)



donde los sustituyentes J, J1 y J2 son el resultado de una reacción de apertura de anillo durante la sustitución nucleofílica de una fracción de bi- o tri-glicidilo;

y donde J es igual a o diferente de J1 y J2;

5 y donde J1 es igual a o diferente de J2;

y donde R1 se selecciona del grupo compuesto por todas las aminas monofuncionales, bifuncionales, trifuncionales o tetrafuncionales posibles;

10 y donde R2 y R3 se seleccionan del grupo compuesto por todas las aminas bifuncionales, trifuncionales o tetrafuncionales posibles y donde R1 es igual a o diferente de R2 y R3; y donde R2 es igual a o diferente de R3; y donde en la fórmula (I-x-a) R es R2;

y donde n es un número entre 10 y 100;

y donde m es un número igual a o diferente de n.

15 Para la síntesis en un solo paso de aminas polifuncionales, es posible proporcionar una combinación de aminas. La combinación puede ser mono/bi, mono/tri, mono/tetra o bi/bi, bi/tri, bi/tetra, tri/tri, tri/tetra y tetra/tetra para el monómero de triglicidilo, y puede ser bi/bi, bi/tri, bi/tetra, tri/tri, tri/tetra y tetra/tetra para el monómero de bi-glicidilo. Las combinaciones mono/mono no proporcionarán las fracciones requeridas para la presente divulgación.

20 Para hacer las reacciones del presente trabajo de divulgación, es necesario controlar que se utilicen las ratios adecuadas entre los monómeros de glicidilo y los monómeros de amina, las ratios entre todas las aminas cuando hay combinaciones de aminas implicadas y las ratios entre todos los monómeros de glicidilo cuando se usan combinaciones de monómeros de glicidilo. Las siguientes relaciones han de ser verdaderas para la construcción de la poliamina deseada de la presente divulgación:

1. Reacción entre el monómero de triglicidilo y mono, bi, tri y tetra aminas, o combinaciones de bi/bi, bi/tri, bi/tetra, tri/tri, tri/tetra y tetra/tetra aminas;

$$M_a/M_g=2n+1$$

25 2. Reacción entre el monómero de triglicidilo y una combinación de mono/bi aminas:

$$M_a/M_g=2n+1, \text{ y } M_{bia}/M_g \geq 1-1/n$$

3. Reacción entre el monómero de triglicidilo y una combinación de mono/tri aminas:

$$M_a/M_g=2n+1, \text{ y } 2M_{tria}/M_g \geq 1-1/n$$

4. Reacción entre el monómero de triglicidilo y una combinación de mono/tetra aminas:

30 $M_a/M_g=2n+1, \text{ y } 3M_{tetra}/M_g \geq 1-1/n$

5. Reacción entre el monómero de biglicidilo/una combinación de monómeros de biglicidilo y mono, bi, tri y tetra aminas, o combinaciones de bi/bi, bi/tri, bi/tetra, tri/tri, tri/tetra y tetra/tetra aminas:

$$M_a/M_g=n+1$$

6. Reacción entre el monómero de biglicidilo/una combinación de monómeros de biglicidilo y una combinación de mono/tri aminas:

$$M_a/M_g=n+1, \text{ y } 2M_{\text{tria}}/M_g \geq 1-1/n$$

5 7. Reacción entre el monómero de bidiglicidilo/una combinación de monómeros de bidiglicidilo y una combinación de mono/tetra aminas:

$$M_a/M_g=n+1, \text{ y } 3M_{\text{tetraa}}/M_g \geq 1-1/n$$

Donde: M_a : cantidad molar de amina total utilizada en la reacción.

M_g : cantidad molar de monómero de glicidilo total utilizada en la reacción.

10 M_{bia} : cantidad molar de biamina total utilizada en la reacción.

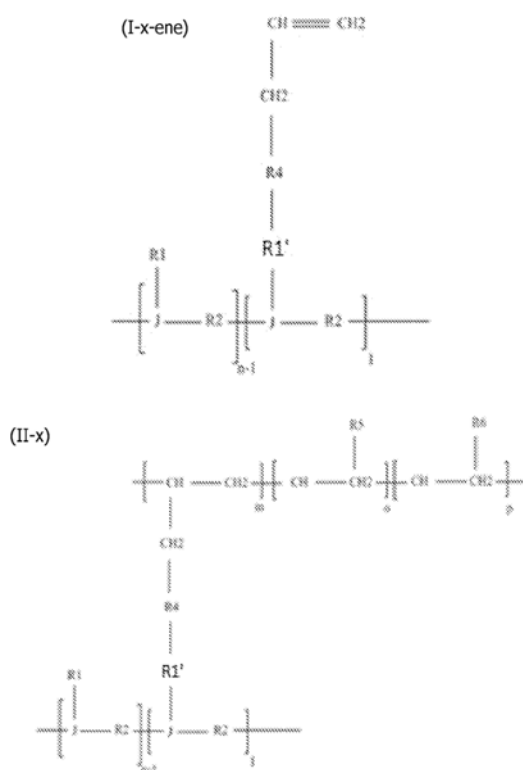
M_{tria} : cantidad molar de triamina total utilizada en la reacción.

M_{tetraa} : cantidad molar de tetramina total utilizada en la reacción,

n : grado de polimerización designado de amina polifuncional.

Reacción de tipo II: Proceso de dos pasos

15 Las aminas polifuncionales oligoméricas del proceso de un paso preparadas por la reacción entre el monómero de tri-glicidilo y una amina bi-, tri- y atetra- funcional, o combinaciones de aminas bi/bi, bi/tri, bi/tetra, tri/tri, tri/tetra y tetra/tetra, o entre el monómero de bi- glicidilo y una tri o tetra amina, o combinaciones de bi/tri, bi/tetra, tri/tri, tri/tetra o tetra/tetra aminas que portan los grupos-NH o -NH₂. Otro aspecto de la presente divulgación incluye el tratamiento del oligomérico obtenido con compuestos de glicidil alquenilo para preparar poliamina funcional oligomérica alquenilo (I-x-ene), y la
20 copolimerización de I-x-ene con otros monómeros de alquenilo solubles en agua da lugar a una amina polifuncional de dos pasos con mayor peso molecular, generalizado por la fórmula (II-x).



Donde el sustituyente J es el resultado de una reacción de apertura de anillo durante la sustitución nucleofílica de una fracción bi- o tri-glicídilo;

- 5 Y donde R1 y R2 se seleccionan del grupo compuesto por una lista completa de aminas bi, tri o tetra funcionales, o una combinación de aminas bi/bi, bi/tri, bi/tetra, tri/tri, tri/tetra y tetra/tetra para monómeros de triglicídilo, y se seleccionan del grupo compuesto por una lista completa de aminas tri o tetra funcionales, o una combinación de aminas bi/tri, bi/tetra, tri/tri, tri/tetra y tetra/tetra para monómeros de diglicídilo.

y donde la pérdida de protón de R1 en su sitio -NH o -NH₂ da como resultado R1';

- 10 y donde R4 es el grupo de conexión entre el cuerpo de poliamina y la funcionalidad del alqueno. Si se emplea AGE en esta preparación, el grupo de conexión es -CH₂CH(OH)CH₂O-. Se pueden crear variaciones de R4 con cada compuesto de glicídil alquénilo de conexión diferente. Potencialmente, el compuesto de glicídil alquénilo de conexión se puede seleccionar entre: alil glicídil éter, vinil glicídil éter, óxido de vinil ciclohexeno, glicídil metacrilato, glicídil acrilato, glicídil acrilamida y glicídil metacrilamida.

y donde n-1 es un número entre 4 y 19;

- 15 y donde m es un número entre 1 y 100;

y donde o es un número entre 1 y 100;

y donde p es un número entre 1 y 100;

y donde la unidad de repetición que porta R5 resulta de la polimerización de un monómero soluble en agua que tiene un doble enlace carbono-carbono, C=C, que es preferiblemente un ácido acrílico o un derivado de ácido acrílico;

- 20 y donde la unidad de repetición que porta R6 resulta de la polimerización de un monómero soluble en agua que tiene un doble enlace carbono-carbono, C=C, que es preferiblemente acrilamida o un derivado de acrilamida;

y donde la estructura resultante es mayor que o igual a 50 000 daltons. Una lista de ampliación para el co-monómero de alquénilo soluble en agua incluye: acrilamida, metacrilamida, vinil acetato, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido estirensulfónico, metilacrilato, metilmetacrilato, etilacrilato, ácido 2-

acrilamido-2-metilpropano sulfónico, N-isopropilacrilamida, hidroxietilmetacrilato, N,N-dimetilaminoetilmetacrilato, N,N-dimetilpropilmetacrilato, N,N-dimetilbutilmetacrilato, aminoetilmetacrilato.

Los aglutinantes de látex aniónicamente estabilizados que se han utilizado para proporcionar los látexes de polímeros susceptibles de reticulación de la presente divulgación se forman principalmente mediante la reacción de tres monómeros acrílicos (libres de estireno) separados —butilacrilato (BA), metilmetacrilato (MMA) y ácido metacrílico (MAA)—. La preparación de los aglutinantes de látex se realizó tal y como se expone en la correspondiente sección sobre preparación de látexes de polímeros susceptibles de reticulación más abajo.

La composición completa final del recubrimiento de látex de polímeros de base acuosa estable (polímero) comprende aglutinantes de látex aniónicamente estabilizados obtenidos de la solución semilla de la Tabla 1 (mostrada más abajo en la sección Método de producción de polímeros de látex susceptibles de reticulación), que presenta una temperatura de transición vítrea (Tg) de 20 a 40° C; más preferiblemente de 25 a 30° C, y más preferiblemente de 25 a 27° C. El hidróxido amónico se añade en una cantidad que eleva eficazmente el pH de la composición acuosa inmediatamente después de que se haya preparado el látex. Cuando el pH de la composición de látex final alcanza un rango de 9,5 a 10,5, se produce la adición de los reticulantes de amina polifuncional oligomérica/polimérica, evitando de este modo que se desencadene la actividad reticulante con la formulación de pintura de látex final durante el almacenamiento.

Otras fórmulas para látexes de secado rápido han sido presentados anteriormente en la solicitud de patente USA N° 2014/0079888

Para resumir, la composición final de la emulsión de polímero de látex de la presente divulgación comprende:

(a) o bien el uso de los componentes enumerados en la Tabla 1 para sembrar el látex y preparar el aglutinante de látex o bien el uso de otro látex aniónicamente estabilizado —cuya fórmula es una ampliación de las que se encuentran en la solicitud de patente USA N° 2014/0079888;

(b) una solución de poliamina soluble en agua, donde la concentración de poliamina varía entre 10% y 15%, que se produce con la reacción de polimerización entre monómeros de glicidilo y monómeros funcionales de amina (con o sin posterior tratamiento de los compuestos de glicidil alqueno);

(c) hidróxido amónico;

(d) TiC_2 como pigmento y $CaCO_3$ como relleno;

(e) los aditivos auxiliares necesarios —incluyendo co-disolventes, plastificantes, deformadores y espesantes.

La presente divulgación describe una composición de recubrimiento acuosa de espesor elevado, y secado y endurecimiento rápido, que comprende: (a) un aglutinante de látex de polímero estabilizado aniónicamente, que comprende: (i) el 65% en peso, basado en el peso del aglutinante de látex; (ii) del 25 al 55% en peso, basado en el peso del aglutinante de látex; y (iii) del 0,5 al 15% en peso, basado en el peso del aglutinante de látex, de al menos un tensoactivo aniónico; y el uso de (v) 0,5 y 1,5% de reticulante de amina polifuncional, donde el aglutinante de látex tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 45 grados centígrados, si el aglutinante de látex se ha aplicado en la superficie apropiada y tiene un tamaño de diámetro de partícula medio de entre 100 y 300 nanómetros.

La formación de aminas polifuncionales solubles en agua se realiza mediante la reacción de apertura de anillo de sustitución nucleofílica entre monómeros de glicidilo y monómeros amino.

La composición de los monómeros de bi- y/o tri- glicidilo puede incluir cada uno de los siguientes reactivos y subsiguientes fracciones; triglicidil isocianurato (TGIC), poli(propilen glicol) diglicidil éter; poli(etilen glicol) diglicidil éter, resorcinol glicidil éter, neopentil diglicidil éter, butanediol diglicidil éter. En la presente divulgación, el uso de TGIC es la principal opción y todas las composiciones de las aminas polifuncionales oligoméricas y poliméricas divulgadas aquí se basan en reacciones con este grupo glicidilo, pero no representan una limitación de la presente divulgación. Tanto el peso molecular como la estructura molecular de las aminas oligoméricas polifuncionales son controladas por la ratio estequiométrica de la cantidad total de grupos glicidilo respecto a la de grupos amino funcionales. Esta es también la ratio de cada amina entre las combinaciones de amina y la ratio de cada monómero de glicidilo entre las combinaciones de monómeros de glicidilo. En esta divulgación, las aminas monofuncionales, bifuncionales, trifuncionales y tetrafuncionales o combinaciones de estas se pueden utilizar para las preparaciones mostradas. Un listado completo de posibles aminas se ha presentado más arriba.

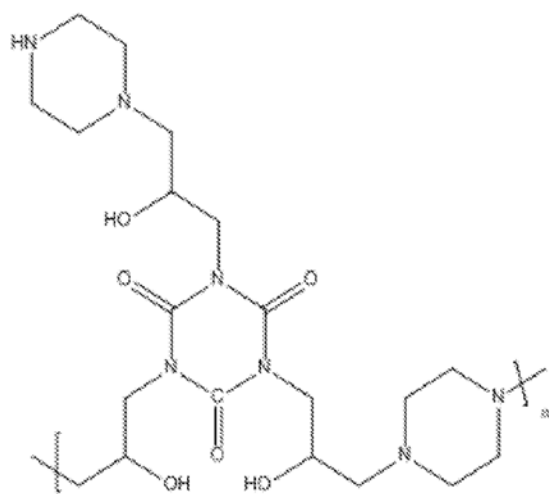
Para conseguir el peso molecular apropiado para las aminas polifuncionales oligoméricas que se utilizarán para la presente divulgación, se debe controlar que exista una ratio estequiométrica apropiada entre los monómeros de amina funcionales y los monómeros de epoxi funcionales. Por ejemplo, para la fórmula estructural (I-x-1), la ratio de

compuestos de glicidilo respecto de los compuestos de diamina es $n: (2n+1)$. Para la fórmula estructural (I-x-2), la ratio de glicidilo respecto de los compuestos de mono- o di- amina es $n: (n+1)$. Para la fórmula estructural (I-x-3), la ratio de glicidilo respecto de los compuestos de diamina es $n: (2n+1)$. Sin embargo, los factores cinéticos también desempeñan un papel en las reacciones entre monómeros de glicidilo trifuncionales y aminas tetrafuncionales cuando se intenta asegurar la plena solubilidad en agua de estos compuestos.

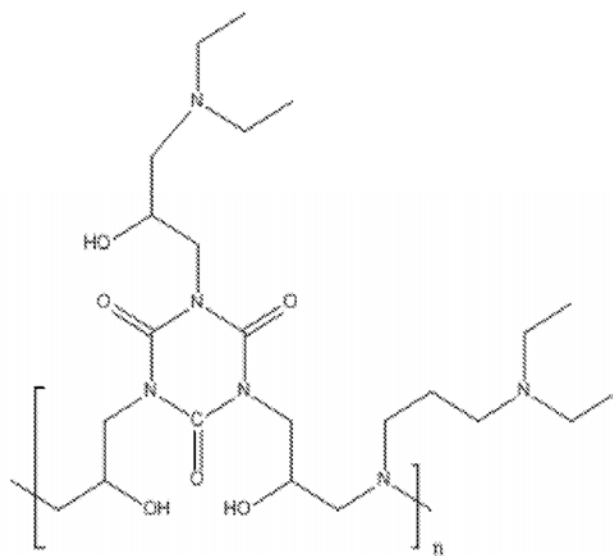
La polimerización entre monómeros de glicidilo y monómeros de amina da lugar a estructuras de amina polifuncionales. Además, se ha advertido que hay grupos funcionales para acumular peso molecular asociados con estas aminas polifuncionales. Más específicamente, los propios grupos amino de la amina polifuncional pueden clasificarse como dos grupos separados. La amina estructural y/o los grupos amino, que pueden ser secundarios o terciarios, proceden de la reacción de apertura de anillo de glicidilo resultante de la amina monomérica en una reacción de sustitución nucleofílica. Los grupos de amina funcional permiten la interacción iónica entre las partículas de aglutinante de látex y los reticulantes de amina polifuncional. Los grupos amino estructurales se obstaculizan estéricamente y siempre presentan un pK_b reducido en comparación con el que suelen presentar en su estado monomérico simple. Por consiguiente, estos grupos poseen una capacidad muy escasa de interactuar con partículas de látex estabilizadas aniónicamente. Por el contrario, solo sirven como bloques de acumulación de peso molecular para las aminas polifuncionales. Por el contrario, las aminas funcionales, que se pretende que se dejen sin reaccionar o que reaccionen, pero que se distribuyen periféricamente con las aminas polifuncionales, poseen unos valores de pK_b mucho más sólidos o son estéricamente accesibles por las partículas de látex estabilizadas aniónicamente. Estas tienen mucha más capacidad de proporcionar reactividad reticulante-látex cuando se activa por el cambio de pH.

La presente divulgación implica el uso de reticulantes para las composiciones finales de polímero de látex que contienen al menos una amina polifuncional que actúa principalmente como un componente de interacción física para el enlace iónico. En algunos casos, los componentes estructurales también pueden actuar como componentes interactivos, si la estructura de la amina polifuncional es estrictamente lineal. A continuación se representan esquemáticamente los ejemplos de las aminas polifuncionales resultantes de la presente divulgación;

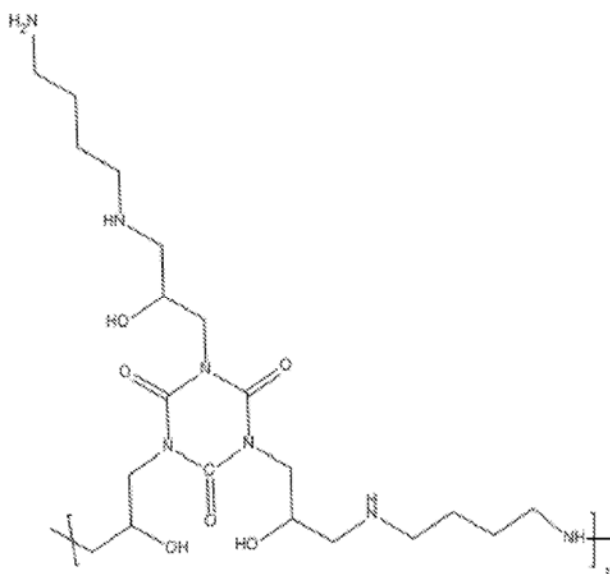
(I-x-1)



(I-x-2)



(I-x-3)



Un método general para conseguir la reacción que dará lugar a la amina polifuncional oligomérica anteriormente representada es el siguiente;

5 Una solución de piperazina se carga en un reactor de 2 litros y se utiliza una cantidad apropiada de agua de enjuague para garantizar que no queden residuos. La solución se calienta a 40° C. En este reactor de 2 litros, se añade TGIC y se utiliza agua de enjuague para garantizar la total finalización. El TGIC, en forma de polvo blanco, se disuelve gradualmente en la solución de piperazina a un rango de temperatura de entre 10 y 100° C, y más preferiblemente a 40° C o más. La temperatura de la reacción se mantuvo a 39° C durante otra hora. Se añadió AGE al reactor en una porción y de una sola vez. Se dejó la reacción a temperatura ambiente durante otros 20 minutos.

10 Más específicamente, para la síntesis de la estructura del oligómero (I-x-1), se realizó la siguiente reacción (Reacción 1);

(A)+ (B) → (I-x-1), donde (A) es triglicidil isocianurato (TGIC)

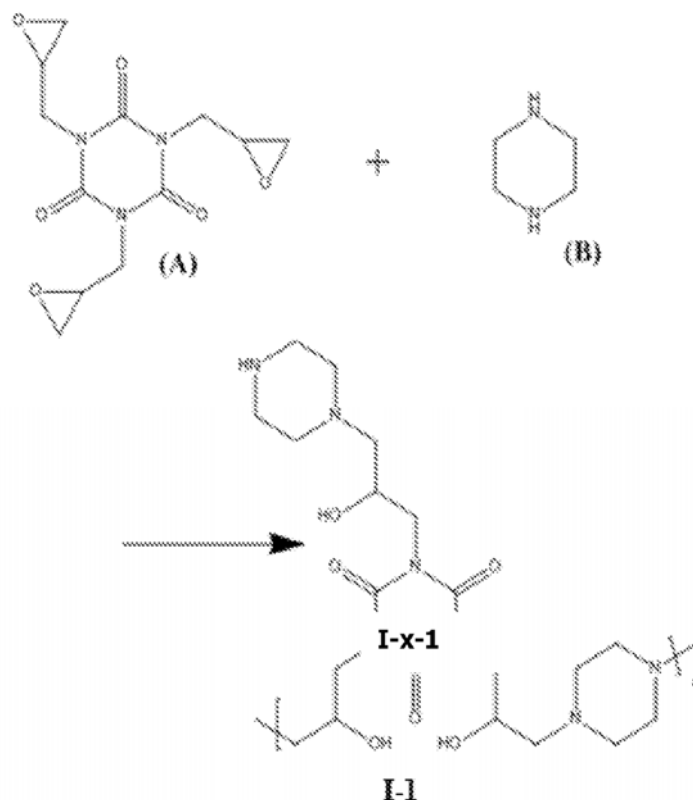
(B) es una amina bifuncional (como piperazina), y

(I-x-1) es un grupo amino polifuncional con unidades de repetición, n, de estructura (I-x-1).

15 Se añadió una solución de 12,2 g de piperazina en 200,0 g de agua a un reactor de 1 litro. Se utilizaron 42,6 g de agua para enjuagar el embudo de adición y el vaso de laboratorio para garantizar la adición completa. La solución acuosa se calentó a 40° C y se vertieron 20,0 g de TGIC en una porción en este reactor. Parte del TGIC queda adherido al embudo de adición y al vaso de laboratorio durante la carga, por lo que se añadieron 107,7 g de agua para enjuagar el embudo y el vaso de laboratorio para asegurar la adición completa. Se produjo una reacción exotérmica en los siguientes 5-10 minutos para elevar la temperatura hasta 47° C. Se dejó que la reacción continuara durante 160 minutos, dando como resultado una solución transparente que posteriormente se extrajo del reactor sin tratamiento posterior.

20

REACCIÓN 1:



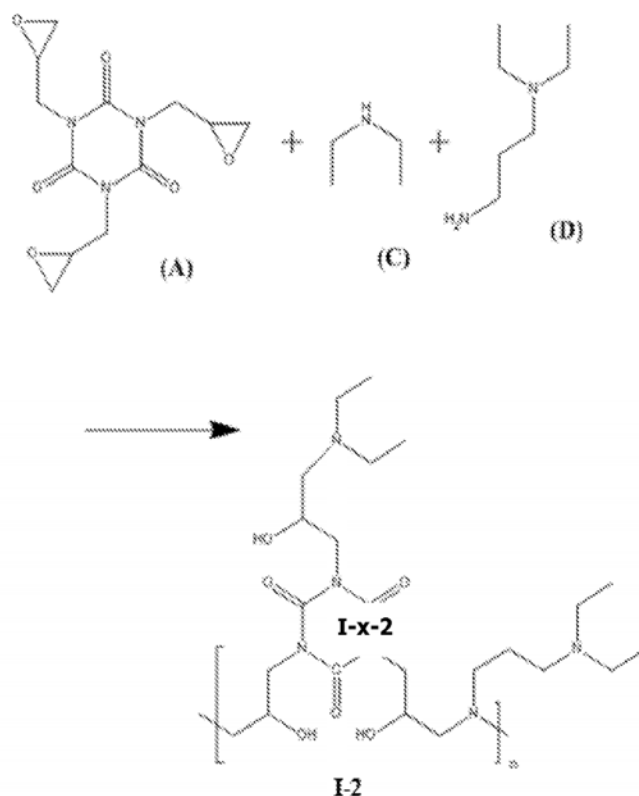
La síntesis de la estructura del oligómero (I-x-2), proporcionada en la Reacción 2, se realizó utilizando el procedimiento siguiente:

- 5 (A)+ (C) + (D) -> (I-x-2), donde (A) es triglicidil isocianurato (TGIC)
- (C) es una amina bifuncional (como DEAPA),
- (D) es una amina monofuncional (como DEA), y

(I-x-2) es un grupo amina polifuncional con unidades de repetición, n, de estructura (I-b-2).

- 10 En un vaso de laboratorio de 800 ml se cargaron 8,7 g de DEAPA, 4,97 g de DEA y 200,0 g de agua. La solución se agitó mecánicamente con suavidad y se calentó hasta 41° C. Se añadió TGIC a la solución en una porción. Se añadieron 100,0 g de agua para enjuagar. La reacción se mantuvo otros 45 minutos y, a continuación, se extrajo sin tratamiento posterior.

REACCIÓN 2:



- 5 La síntesis de la estructura del oligómero (I-x-3), mostrada en la Reacción 3, se realizó utilizando el procedimiento siguiente:

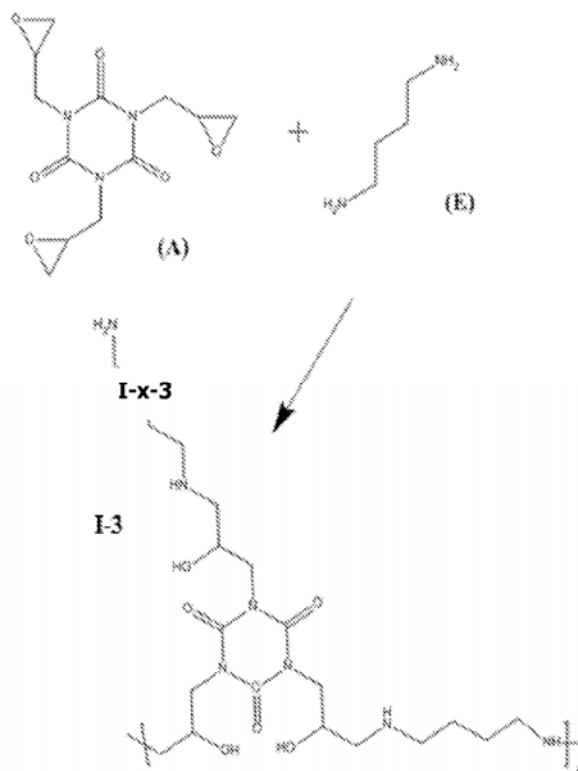
(A)+ (E) \longrightarrow (I-x-3), donde (A) es triglicidil isocianurato (TGIC)

(E) es una amina tetrafuncional (como DAB), y

(I-x-3) es un grupo amino polifuncional con unidades de repetición, n, de estructura (I-x-3).

- 10 En un vaso de laboratorio de 800 ml se cargó una solución de 12,5 g de DAB en 200 g de agua. El vaso de laboratorio se calentó sobre una placa calentadora y se agitó mecánicamente con suavidad. La cubeta se calentó a 43° C y se añadieron 20,0 g de TGIC en una porción. Se añadieron 99,5 g de agua para enjuagar. La reacción se mantuvo durante 30 minutos a la misma temperatura. A continuación, se añadieron 1,5 g de NPDGE mediante adición gota a gota a la cubeta de reacción. La solución se mantuvo otras dos horas y media, y se extrajo sin tratamiento posterior.

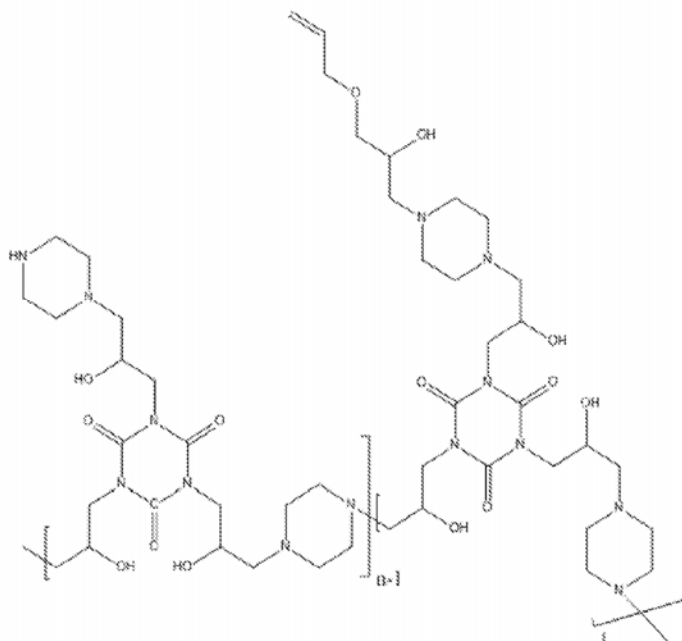
REACCIÓN 3:



5

La adición de los alil glicidil éteres (AGE) monofuncionales se produce en una cantidad molar que es siempre 1/n respecto de la cantidad de TGIC utilizada en esta preparación. Los alil glicidil éteres (AGE) monofuncionales también se consideran un elemento de los grupos de monómeros (funcionales) glicidil reactivos que como molécula introduce un sitio para la polimerización ortogonal en el segundo paso, utilizada para la expansión del peso molecular. El uso de los AGE permite la introducción de un α , β etileno insaturado en la poliamina oligomérica resultante.

(I-x-1-ene)



Los reactivos que dan lugar al producto de amina polifuncional polimérica/oligomérica anteriormente mostrados (I-x-1-ene) resultan en la introducción de un doble enlace alílico. La introducción del doble enlace alílico actúa como una fracción monomérica para la copolimerización con, por ejemplo, MAA y ACR, proporcionando un aumento del peso molecular.

La síntesis de la estructura del oligómero (I-x-1-ene), que incluye la adición de grupos alilo mostrados en la Reacción 4, se realizó utilizando el procedimiento siguiente;

(A)+ (B) + (F) \longrightarrow (I-x-1-ene), donde (A) es triglicidil isocianurato (TGIC)

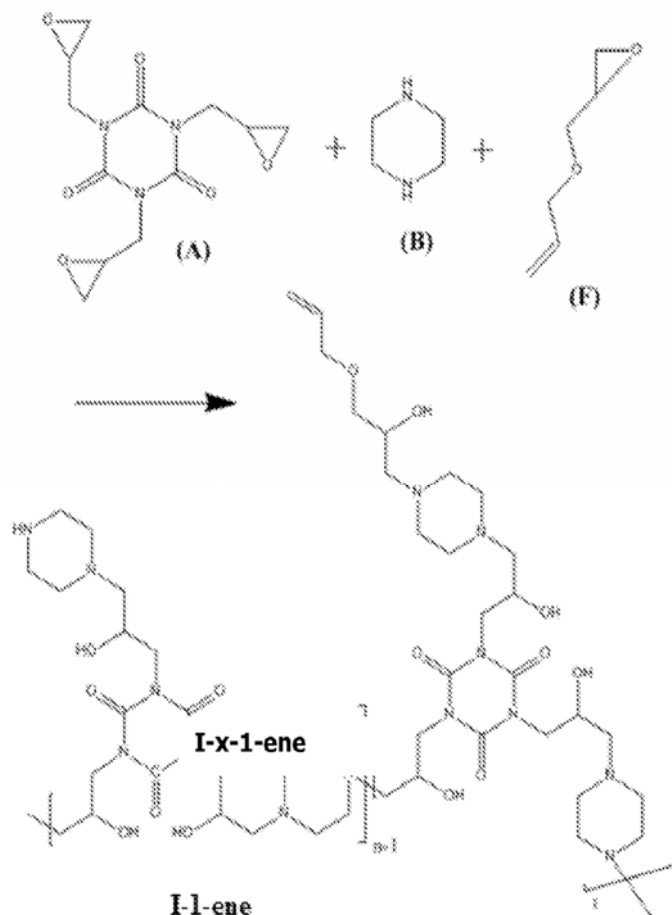
(B) es una amina bifuncional (como piperazina),

(F) es un alil éter o alil glicidil éter que contiene la molécula (como AGE) y

(I-x-1-ene) es un grupo amino polifuncional con unidades de repetición, n, de estructura (I-x-1-ene).

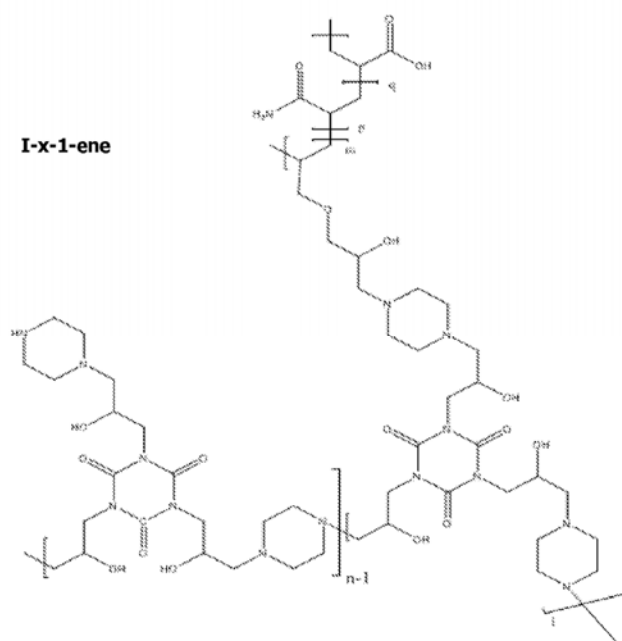
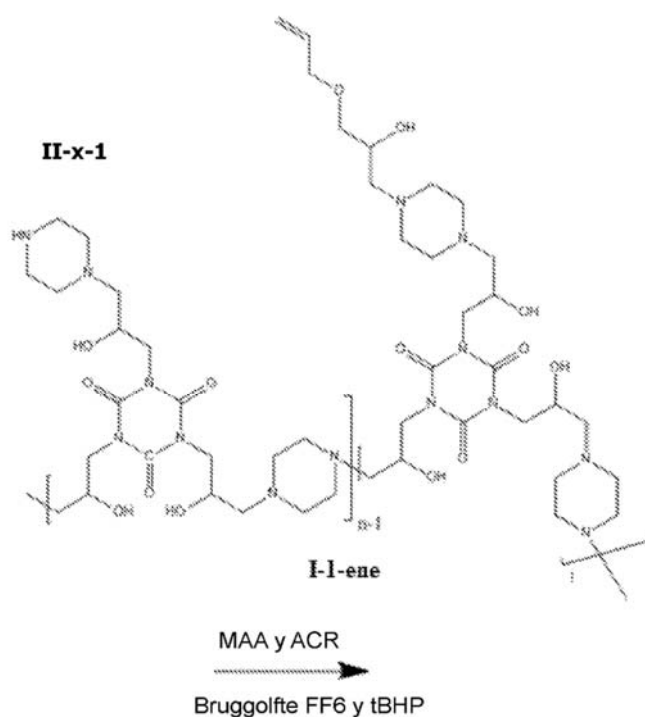
En un reactor de 2 litros, se cargó una solución de 24,35 g de piperazina junto con una cantidad apropiada de agua de enjuague. A temperatura ambiente, se añadieron 40,03 g de TGIC para los que se apartó una cantidad apropiada de agua para el enjuague. El TGIC es un polvo blanco a temperatura ambiente y se disuelve gradualmente en la solución de piperazina. En una hora, la solución combinada se calentó a 39° C. Se añadieron 1,57 g de AGE en una porción. Se dejó la reacción a temperatura ambiente durante otros 20 minutos para que se enfriara hasta alcanzar las condiciones ambientales.

REACCIÓN 4:



Este producto se encuentra entonces disponible para una posterior reacción con ácido metilacrílico (MAA), acrilamida (ACR) y un iniciador (normalmente persulfato amónico —APS—) que se ilustra esquemáticamente debajo, que da lugar a una polimerización por radical libre que proporciona un copolímero soluble en agua con un largo de cadena de entre 50 000 y 500 000 daltons.

Proceso de polimerización para reticulantes de amina polifuncional en dos pasos:

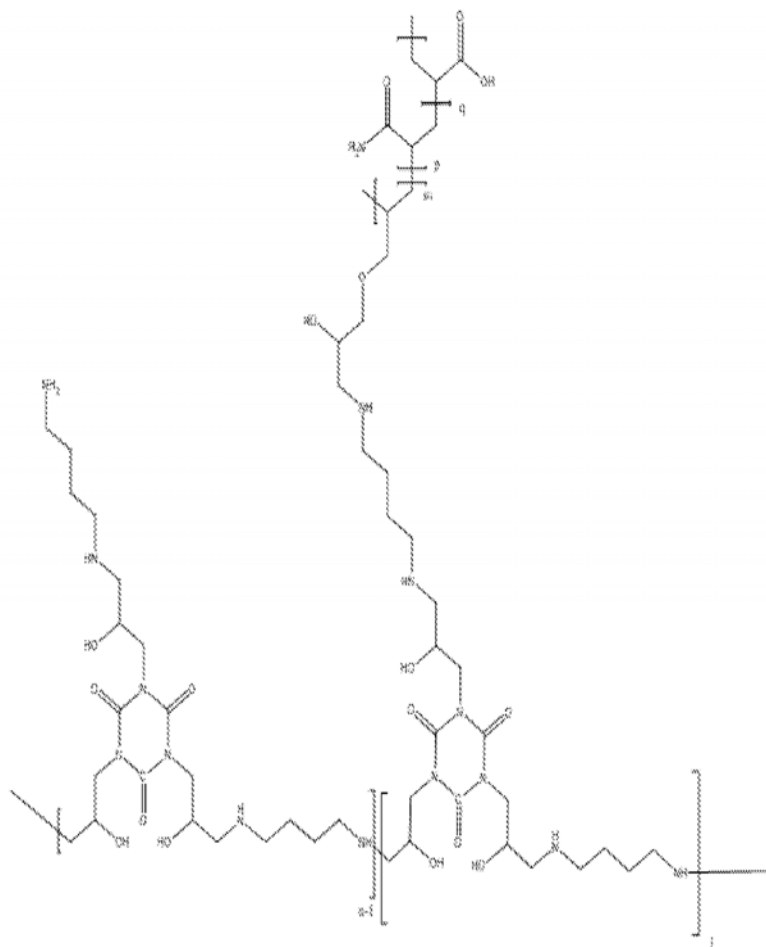


5 Esta estructura de copolímero (II-x-1) mostrada anteriormente es representativa de una de un grupo de aminas polifuncionales poliméricas que posee la carga catiónica y el peso molecular necesarios, de forma que cuando se utiliza

en solución con el aglutinante de látex permite proporcionar un recubrimiento final de látex de polímero reticulado de base acuosa que forma películas adecuadas, se seca rápidamente y presenta una mayor resistencia al desgaste por agua.

- 5 Para conseguir la polimerización de la amina polifuncional oligomérica se utilizó el procedimiento siguiente: se disolvieron 0,53 g de Bruggolite FF6 (un iniciador compuesto por una sal de sodio de un derivado de ácido sulfínico orgánico; número CAS 401900-10-5), con 17,2 g de acrilamida (H), y 7,1 g de MAA (G) en 30,2 g de agua. No se produce ninguna reacción química durante este proceso de mezclado físico. La primera solución se apartó para su posterior inclusión. A continuación, se añadieron 0,37 g de tBHP (70%) a 388,1 g de una segunda solución utilizada para sintetizar el oligómero polifuncional de la estructura (II-x-1) anteriormente mostrada. Después se añadieron 40,7 g de agua a un reactor separado de 2 litros y se calentaron a 43,9° C. En este reactor separado, se juntaron la primera solución y la segunda solución durante un periodo de 35 minutos. También se añadieron 7,6 g de hidróxido amónico (30%) al reactor durante esta adición. La solución final (producto) se mantuvo a 40-45° C durante 15 minutos para convertir todos los monómeros no reaccionados. A continuación se extrajeron los reactivos del reactor y se guardaron purificación posterior.
- 10
- 15 En base a la ruta sintética anteriormente descrita, las siguientes estructuras de copolímero también resultan posibles.

(II-x-3)



Cuando las aminas polifuncionales solubles en agua (anteriormente mostradas) se combinan en solución con el aglutinante de látex, el pH de la solución (ajustada por la adición de hidróxido amónico) debería ser al menos 9.6 y preferiblemente no superior a 10.5. Esta solución es una solución básica volátil, ya que el agua y el hidróxido amónico se evaporarán rápidamente cuando la solución se aplique sobre un sustrato en atmósfera abierta. Tras la aplicación, el amoniaco (como la base volátil) se evapora rápidamente de la película de pintura y la poliamina se protona gradualmente. Con la pérdida de agua, la interacción entre la partícula de látex aniónico y la poliamina catiónica se activa causando una aglomeración de las partículas de látex que resulta en la formación rápida de película.

La base volátil, específicamente hidróxido amónico, impide que tenga lugar la reticulación de las aminas copoliméricas polifuncionales con el aglutinante de látex antes de la aplicación del sustrato. La adición de hidróxido amónico proporciona al menos dos funciones: estabiliza los reticulantes de copolímero de amina polifuncional y ayuda a neutralizar la carga de superficie aniónica (negativa) del aglutinante de látex. Cuando el amoniaco desaparece debido a la volatilidad, desencadena una interacción electrostática entre el aglutinante de látex cargado aniónicamente y las aminas polifuncionales catiónicas.

Las fórmulas de látex de polímero de la presente divulgación han sido modificadas para responder a los requisitos de almacenamiento y formación de película de secado rápido antes descritos, donde la interacción entre el reticulante de amina polifuncional y el aglutinante de látex proporciona la reticulación rápida tras la aplicación a las superficies. Las fórmulas de látex de secado rápido estabilizadas aniónicamente han sido preparadas con procesos semicontinuos, lo que permite un mejor control del tamaño de partícula y del potencial zeta.

Las composiciones de polímero de látex de la presente invención presentan propiedades de reticulación latentes. La tasa de reticulación se controla estabilizando las aminas polifuncionales utilizando la base volátil (hidróxido amónico).

Aminas polifuncionales

Los polímeros que tienen unidades de repetición de grupos amina/amino y glicidilo resultan útiles en la práctica de la presente invención. Entre los ejemplos de grupos amina y amino se incluyen dimetilamina, dietilamina, dietanolamina, dipropilamina, pirrolidina, piperidina, 1-metilpiperazina, N,N,N-trimetil-1,2-etanodiamina, N,N,N-trietil-1,2-etanodiamina, N-metil-N,N-dietil-1,2-etanodiamina, N-etil-N,N-dimetil-1,2-etanodiamina, N-metil-N,N-dietil-1,3-propanodiamina, N-etil-N,N-dimetil-1,3-propanodiamina, metilamina, etilamina, 1-propilamina, etanolamina, 2-propilamina, 1-butilamina, 2-butilamina, 2-metil-2-propilamina, piperazina, N,N-dimetil-etildiamina, N,N-dietil-etildiamina, N,N-dimetil-propildiamina, N,N-dietil-propildiamina, N,N-dimetilaminopropilenoamina, N,N-dimetiletilenoamina, N,N-dietilaminopropilenoamina, N,N-dietilaminoetilenamina, aminoetil-piperazina, N-metil-1,2-etanodiamina, N-etil-1,2-etanodiamina, N-metil-1,3-propandiamina, N-etil-1,3-propandiamina, 1,2-diaminetano, 1,3-diaminpropano, 1,4-diaminbutano, cadaverina, cistamina, 1,6-diaminhexano, 1,2-diaminbenceno, 1,3-diaminbenceno, 1,4-diaminbenceno, 1,4-diaminbutanol, ácido 4,4-diamino-3-hidroxibutanoico, 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanmetilamina, 2,2'-oxibis etanamina, alanina, y lisina;

Los monómeros de bi- y/o tri- glicidilo pueden incluir cada uno de los siguientes reactivos y subsiguientes fracciones; triglicidil isocianurato (TGIC), poli(propileno glicol) diglicidil éter; poli(etileno glicol) diglicidil éter, resorcinol glicidil éter, neopentil diglicidil éter, butanediol diglicidil éter. En la presente divulgación, el uso de TGIC es la opción primaria para los grupos glicidilo y todas las composiciones de las aminas polifuncionales divulgadas aquí se basan en reacciones con este grupo glicidilo. Tanto el peso molecular como la estructura molecular de las aminas polifuncionales oligoméricas se controlan con la ratio estequiométrica de grupos glicidil reactivos totales respecto de grupos amino funcionales, la ratio de cada amina entre las combinaciones de amina y la ratio de cada monómero de glicidilo entre las combinaciones de monómeros de glicidilo.

Las aminas monofuncionales incluyen las siguientes: dimetilamina, dietilamina, dietanolamina, dipropilamina, pirrolidina, piperidina, 1-metilpiperazina, N,N,N-trimetil-1,2-etandiamina, N,N,N-trietil-1,2-etandiamina, N-metil-N,N-dietil-1,2-etandiamina, N-etil-N,N-dimetil-1,2-etandiamina, N-metil-N,N-dietil-1,3-propandiamina, N-etil-N,N-dimetil-1,3-propandiamina. Las aminas difuncionales incluyen las siguientes: metilamina, etilamina, 1-propilamina, etanolamina, 2-propilamina, 1-butilamina, 2-butilamina, 2-metil-2-propilamina, piperazina, N,N-dimetil-etildiamina, N,N-dietil-etildiamina, N,N-dimetil-propildiamina, N,N-dietil-propildiamina, N,N-dimetilaminopropilenoamina, N,N-dimetiletilenoamina, N,N-dietilaminopropilenoamina, N,N-dietilaminoetilenamina. Las aminas trifuncionales incluyen las siguientes: aminoetil-piperazina, N-metil-1,2-etandiamina, N-etil-1,2-etandiamina, N-metil-1,3-propandiamina, N-etil-1,3-propandiamina. La amina tetrafuncional incluye las siguientes: 1,2-diaminetano, 1,3-diaminpropano, 1,4-diaminbutano, cadaverina, cistamina, 1,6-diaminhexano, 1,2-diaminbenceno, 1,3-diaminbenceno, 1,4-diaminbenceno, 1,4-diaminbutanol, ácido 4,4-diamino-3-hidroxibutanoico, 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanmetilamina, 2,2'-oxibis etanamina, alanina, y lisina.

Para la síntesis en un paso de aminas polifuncionales, se puede utilizar una combinación de aminas.

La combinación puede ser mono/bi, mono/tetra, mono/tri, bi/bi, bi/tri, bi/tetra, tri/tri, tri/tetra, tetra/tetra para monómeros de glicidilo trifuncionales, como TGIC; la combinación puede ser mono/tri, mono/tetra, bi/bi, bi/tri, bi/tetra, tri/tri, tri/tetra y

tetra/tetra para monómeros de glicidilo bifuncionales. Como se ha indicado anteriormente, la combinación mono/mono no proporciona las formulaciones de reticulantes necesarias para la presente divulgación.

Método para producir polímeros de látex reticulables

5 Las propiedades de las composiciones de polímero de látex de la presente invención pueden variar, dependiendo de la aplicación de uso final. En general, el componente del polímero puede tener una temperatura de transición vítrea (T_g) de 15 a 40° C, y más preferiblemente de 20 a 30° C.

10 El peso molecular medio de las composiciones de polímero de látex puede variar entre unos 5000 y 5 000 000 daltons; más preferiblemente entre 20 000 y 2 000 000; y más preferiblemente entre 40 000 y 100 000. Dado que los polímeros de la presente invención experimentan una elevada reticulación tras el secado, no existe ninguna desventaja sustancial por el hecho de empezar con polímeros de peso molecular muy bajo.

Una composición de polímero de base acuosa se puede preparar utilizando la composición de polímero de látex de la presente invención, junto con otros aditivos conocidos, y se pueden usar otras metodologías de polimerización de emulsiones.

15 Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de polímeros de látex y composiciones de polímero de base acuosa de acuerdo con la invención.

20 Primero se debe preparar una semilla de látex. La Tabla 1 siguiente recoge los componentes del ejemplo de uno de los procedimientos utilizados como sigue: Se cargó un reactor de dos litros con 210,9 g de solución SDS (14% de la solución total), 4,6 g de NaHCO₃, 503,3 g de agua, 158,0 g de BA, 189,5 g de MMA, 6,8 g de MAA y 16,2 g de APS. La solución se agitó mecánicamente y se calentó a 65° C. La polimerización por radicales ocurrió de inmediato para elevar la temperatura rápidamente. La reacción exotérmica se controló utilizando 410,1 de agua, que se añadieron gradualmente durante un periodo de cuatro minutos. Se dejó reaccionar la solución semilla durante otros 130 minutos para garantizar que se completara el producto de la reacción. Se determinó que el tamaño de partícula de látex obtenido era de 51 nm.

Tabla 1: Componentes de la semilla de látex típica para la polimerización y la eventual reticulación

| | |
|--------------------|-------|
| BA | 315,9 |
| MMA | 379 |
| MAA | 13,5 |
| NaHCO ₃ | 0,8 |
| Solución SDS (14%) | 81,92 |
| IGEPAL CA 407 | 10,2 |
| Agua | 270 |

25 Los látexes y otras composiciones de base acuosa contienen polímeros de semilla con un pequeño tamaño de partícula; los que oscilan entre unos 25 y unos 700 nm, preferiblemente entre unos 50 y unos 500 nm, y más preferiblemente entre unos 75 y unos 300 nm representan una realización de la invención.

30 A continuación, fue necesario preparar el látex. Este procedimiento se realizó como sigue: se cargó una cubeta con 231,9 g de agua, 32,5 g de semilla acrílica (23% de sólidos) y 0,8 g de bicarbonato sódico. Una vez cargada, la carga de la cubeta se calentó a 80° C utilizando un baño de agua. Una solución de 2,1 g de APS en 30 g de agua y la emulsión del monómero, como se indica en la Tabla 1, se introdujeron en la cubeta durante 195 minutos. Para garantizar la ausencia de pérdida de reactivos, se utilizaron 20 g de agua para enjuagar la solución. Mientras se mantenía la temperatura, la polimerización del látex y el aglutinante de polímero de látex resultante se dejaron reaccionar durante otros 90 minutos para garantizar la finalización de la reacción. Se añadieron 16,1 g (30%) de hidróxido amónico a la emulsión de látex polimerizada tras dejarla enfriar hasta alcanzar las condiciones ambientales.

Una vez completada la polimerización del látex que produjo el aglutinante de látex, se pudo completar el proceso produciendo dos pinturas de látex separadas, cuyos componentes se enumeran en la Tabla 2. El procedimiento para una pintura de látex blanca, con y sin reticulantes, se aporta como sigue. Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar, no limitar, el alcance de la invención:

Ejemplo 1

Para la pintura sin el reticulante (Ejemplo 1), en un recipiente de un litro con 460,0 g de látex polimerizado basado en el procedimiento anteriormente expuesto para la preparación de látex seco, se añadieron 8,0 g de dispersante junto con 5,0 g de antiespumante, 3,0 g de agente tensoactivo y 0,2 g de biocida, mientras se agitaba con una pala mezcladora a velocidad moderada durante cinco minutos. A continuación, se mezcló un agente de reología con 1,5 g de agua, se añadieron a la mezcla y se agitaron a alta velocidad durante otros cinco minutos. Después se añadieron 0,8 g de amoníaco para elevar el pH a 9.6. Los pigmentos se añadieron lentamente mientras se agitaba a alta velocidad durante 15 minutos. Una vez completada la mezcla y la correspondiente molienda, se añadieron 35,0 g de disolvente lentamente a una velocidad de agitación reducida. A continuación, se añadieron 22,0 g de coalescente a la mezcla, sin dejar de agitar. Por último, se añadieron 4,7 g de agua y se agitaron con la mezcla, que se continuó agitando durante otros 5 minutos hasta la finalización.

Ejemplo comparativo 1

Para la pintura con el reticulante (Ejemplo comparativo 1), en un recipiente de un litro que contenía 460,0 g de látex polimerizado basado en el procedimiento anteriormente expuesto para la preparación de látex seco, se añadieron 30,0 g de solución de reticulante sin tratar y se agitó durante cinco minutos utilizando una pala mezcladora a velocidad moderada. A continuación, se añadieron 8,0 g de dispersante, junto con 5,0 g de antiespumante, 3,0 g de tensoactivo y 0,2 g de biocida, mientras se agitaba con una pala mezcladora a velocidad moderada durante 5 minutos. A continuación, se mezcló un agente de reología con 1,5 g de agua, se añadieron a la mezcla y se agitaron a alta velocidad durante otros cinco minutos. Después se añadieron 0,8 g de amoníaco para elevar el pH a 9.6. Los pigmentos se añadieron lentamente mientras se agitaba a alta velocidad durante 15 minutos. Una vez completada la mezcla y la correspondiente molienda, se añadieron 35,0 g de disolvente lentamente a una velocidad de agitación reducida. A continuación, se añadieron 22,0 g de coalescente a la mezcla, sin dejar de agitar. Por último, se añadieron 4,7 g de agua y se agitaron con la mezcla, que se continuó agitando durante otros 5 minutos hasta la finalización.

La Tabla 2 siguiente resume los contenidos del procedimiento descrito y las soluciones de pintura de látex resultantes;

Tabla 2: Componentes de dos pinturas de látex con y sin reticulantes: Ejemplo 1 y Ejemplo comparativo 1

| Componentes de látex | Ejemplo 1 | Ejemplo comparativo 1 |
|---------------------------------------|-----------|-----------------------|
| Látex | 460,0 | 460,0 |
| Reticulante | — | 30,0 |
| Dispersante (226/35) | 8,0 | 8,0 |
| Antiespumante (L-475) | 5,0 | 5,0 |
| Tensoactivo (CA-407) | 3,0 | 3,0 |
| Biocida (Proxel GXL) | 0,2 | 0,2 |
| Amoníaco | 0,8 | 0,8 |
| Agente de reología (Natrosol 250 HBR) | 0,4 | 0,4 |
| Agua | 30,0 | 5,0 |
| Pigmento TiO ₂ | 150,0 | 150,0 |
| Diluyentes de pigmentos | 710,0 | 710,0 |
| Disolvente (metanol) | 30,0 | 30,0 |
| Coalescente (texanol) | 20,0 | 20,0 |

Para determinar la efectividad de los reticulantes de aminas polifuncionales, se realizó una prueba de resistencia al desgaste por agua para comparar 30 minutos de tiempo de secado en el Ejemplo 1 y el Ejemplo comparativo 1, de acuerdo con los procedimientos detallados en ASTM D711-10. Los resultados se aportan en la Figura 2. Los parches de

pintura de látex blanca de la izquierda corresponden a la versión reticulada de la pintura de látex (Ejemplo comparativo 1) [210] frente al Ejemplo 1 [220] sin el reticulante.

Métodos de ensayo

5 Se testaron y compararon pinturas de látex conocidas y disponibles en el mercado con la pintura de látex de la presente divulgación. La Figura 3 a proporciona una comparación visual completa utilizando todo el espectro FTIR [300] de un analizador FTIR estándar, el Thermo Nicolet 380 para cuatro composiciones de pintura de látex diferentes. Tres de estas composiciones están disponibles en el mercado y la cuarta representa una pintura que utiliza las aminos polifuncionales de la presente divulgación.

10 Los mismos datos se presentan en el espectro proporcionado dentro del rango más estrecho de longitud de onda de 1550 cm^{-1} a 1870 cm^{-1} , mostrado en la Figura 3b (rango estrechado y alargado) que indica las características definitorias de una de las composiciones de la presente divulgación distinguidas por el pico de la característica [310] identificado y mostrado.

Temperatura mínima de formación de película de resistencia

15 La temperatura mínima de formación de película de resistencia (MFFT de resistencia) se determina vertiendo una película de látex húmeda con un cubo aplicador de 1-mil (una milésima de pulgada) sobre una barra de MFFT a un rango de temperatura en el que la película se fusionará durante el secado, tirando del borde de una pala de espátula metálica a lo largo de la película desde el extremo frío hasta el extremo caliente de la barra de MFFT tras 30 minutos y registrando la temperatura a la que la película ofrece una resistencia significativa a la espátula.

Resistencia al desgaste por agua

20 El procedimiento de resistencia al desgaste por agua generalmente sigue las directrices de ASTM D7377-08 y se modifica utilizando la sección 4.6.2 de ASTM D711-10 para flujo de aire controlado. La viscosidad de la pintura se determina midiendo las unidades Krebs (KU) utilizando un viscómetro tipo paleta. Las viscosidades de 80 a 90 KU se consideran adecuadas para los ensayos.

Las muestras de barrido (drawdown) se preparan a través del procedimiento proporcionado en el presente documento:

25 Se extiende una muestra de pintura con un grosor de película húmeda de 15-mil sobre un panel de ensayo por frotación negro limpio y se deja secar horizontalmente durante 15 a 60 minutos en una sala acondicionada a $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ y 50 a 55% de humedad relativa con un flujo de aire constante de 2 mph. Cuando el tiempo de secado haya terminado, las muestras se colocan bajo un chorro de agua corriente a 25°C a una velocidad de 0,34 m³/hora, y se deja ahí durante cinco minutos, en los que se registra el tiempo de rotura de la película. Una vez completado el ensayo, las muestras se retiran del agua corriente y se anota el porcentaje de desgaste observado.

Tensoactivos

35 En la presente divulgación, se utiliza una combinación de un tensoactivo aniónico y un tensoactivo no iónico. El tensoactivo aniónico proporcionado incluye, entre otros, dodecilsulfato sódico (SDS), dodecilsulfato amónico (ADS), sal disódica de lauril sulfosuccinato etoxilado y bencil dodecilsulfato sódico. El tensoactivo no iónico incluye, entre otros, IGEPAL CA-407®, Triton™ X-100 (Dow), Triton™ X-405 (Dow) y E-Sperse® 703 (Ethox).

40 Los polímeros y las composiciones de polímero de base acuosa de la invención resultan útiles en diversas formulaciones de recubrimiento, como recubrimientos arquitectónicos, recubrimientos metálicos, recubrimientos de madera, recubrimientos de plástico, recubrimientos de tejidos, recubrimientos cementosos, recubrimientos de papel, tintas y adhesivos. Ejemplos de estas formulaciones de recubrimiento adaptadas para usos concretos incluyen, entre otros, inhibidores de corrosión, recubrimientos de hormigón, recubrimientos de mantenimiento, pinturas de látex, recubrimientos industriales, recubrimientos de automoción, recubrimientos textiles, tintas de impresión de superficies y tintas de laminado. Por consiguiente, la presente invención se refiere a estas formulaciones de recubrimiento que contienen una composición de polímero de base acuosa de la invención, preferiblemente un látex de base acuosa. Los polímeros y las composiciones de polímero de base acuosa de la invención se pueden incorporar a esas formulaciones de recubrimiento por el mismo método que se conoce para los látexes de polímero y utilizarse con los componentes y/o aditivos convencionales de estas composiciones. Las formulaciones de recubrimiento pueden ser transparentes o pigmentadas. Con su capacidad de reticulación, las propiedades de adhesión y las propiedades de resistencia, los látexes de base acuosa de la invención confieren propiedades nuevas y/o mejoradas a diversas formulaciones de recubrimiento.

50 Tras la formulación, una formulación de recubrimiento que contiene un polímero de látex o una composición de polímero de base acuosa de la invención puede ser entonces aplicada a diversas superficies, sustratos o artículos, tales como

papel, plástico, acero, aluminio, madera, placas de yeso, hormigón, ladrillo, mampostería o láminas galvanizadas (con o sin imprimación). El tipo de superficie, sustrato o artículo a recubrir generalmente determina el tipo de la formulación de recubrimiento a utilizar. Se puede aplicar la formulación de recubrimiento utilizando medios conocidos en la técnica. Por ejemplo, se puede aplicar una formación de recubrimiento por pulverización o recubrimiento de un sustrato. En general, el recubrimiento se puede secar calentándolo, pero preferiblemente se deja secar al aire. Ventajosamente, un recubrimiento que emplea un polímero de la invención se puede curar por calor o a temperatura ambiente. En otro aspecto, la presente invención se refiere a un artículo creado o conformado que ha sido recubierto con formulaciones de recubrimiento de la presente invención.

Una composición de polímero de base acuosa de acuerdo con la invención puede comprender también agua, junto con un disolvente, un pigmento (orgánico o inorgánico) y/u otros aditivos y rellenos conocidos en la técnica, y que se enumeran a continuación. Cuando se utiliza un disolvente, son preferibles los disolventes miscibles en agua. Una composición de pintura de látex de la invención puede comprender una composición de polímero de base acuosa de la invención, un pigmento y uno o más aditivos o rellenos utilizados en pinturas de látex.

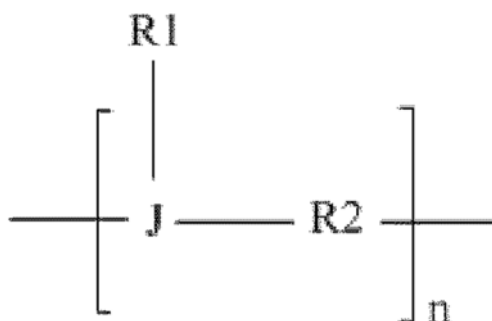
Los aditivos o rellenos utilizados en la formulación de recubrimientos incluyen, entre otros, agentes de nivelación, reología y control de flujo, tales como siliconas, fluorocarbonos, uretanos o celulósicos; diluyentes; agentes de curado como isocianatos multifuncionales, carbonatos multifuncionales, epóxidos multifuncionales o acrilatos multifuncionales; ácidos de coalescencia reactivos como los descritos en la Patente USA N° 5 349 026; agentes abrasivos, tensoactivos y agentes dispersantes y humectantes de pigmentos; absorbentes de rayos ultravioleta (UV); estabilizadores de luz UV, pigmentos de matizado; diluyentes, agentes desespumantes y antiespumantes; agentes antisedimentación, anticombadura y aglutinantes; agentes antipeladura; agentes contra inundación y flotación; fungicidas y mohicidas; inhibidores de corrosión; agentes espesantes; plastificantes; plastificantes reactivos; agentes de secado; catalizadores; agentes de reticulación; o agentes de coalescencia. Ejemplos específicos de estos aditivos se pueden encontrar en *Raw Materials Index*, publicado por la National Paint & Coatings Association, 1500 Rhode Island Avenue, NW, Washington, D.C. 20005.

Un polímero o una composición de polímero de base acuosa de la presente invención se puede utilizar de forma aislada o conjuntamente con otros polímeros solubles en agua convencionales. Estos polímeros incluyen, entre otros, polímeros dispersables en agua tales como aquellos compuestos por poliésteres, poliéster-amidas, ésteres de celulosa, alquidos, poliuretanos, resinas epoxi, poliamidas, acrílicos, vinil polímeros, polímeros que tienen suspendidos grupos alilo como los descritos en la Patente USA N° 5 539 073, polímeros de estireno-butadieno, copolímeros de etileno acetato de vinilo y similares.

REIVINDICACIONES

1. Una amina polifuncional que comprende unidades recurrentes obtenidas de la reacción de una fracción de bi- o tri-glicídilo con monómero(s) amino mono, di-, o tri-funcionales, o una combinación de monómeros amino mono/bi, mono/tri, mono/tetra, bi/bi, bi/tetra, tri/tri, tri/tetra y tetra/tetra funcionales resultantes en una o más aminas polifuncionales de las fórmulas (I-x) a (I-x-f):

(I-x)



(I-x-a)



(I-x-b)

donde los sustituyentes J, J1 y J2 son el resultado de una reacción de apertura de anillo durante la sustitución nucleofílica de una fracción de bi- o tri-glicídilo;

J es igual a o diferente de J1 y J2;

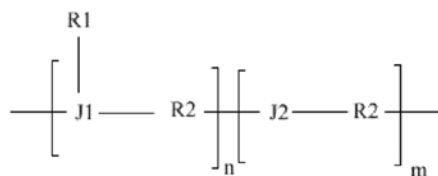
y J1 es igual a o diferente de J2;

donde R1 se selecciona del grupo compuesto por: dimetilamina, dietilamina, dietanolamina, dipropilamina, pirrolidina, piperidina, 1-metilpiperazina, N,N,N-trimetil-1,2-etanodiamina, N,N,N-trietil-1,2-etanodiamina, N-metil-N,N-dietil-1,2-etanodiamina, N-etil-N,N-dimetil-1,2-etanodiamina, N-metil-N,N-dietil-1,3-propanodiamina, N-etil-N,N-dimetil-1,3-propanodiamina, metilamina, etilamina, 1-propilamina, etanolamina, 2-propilamina, 1-butilamina, 2-butilamina, 2-metil-2-propilamina, piperazina, N,N-dimetil-etildiamina, N,N-dietil-etildiamina, N,N-dimetil-propildiamina, N,N-dietil-propildiamina, N,N-dimetilaminopropilamina, N,N-dimetiletilenamina, N,N-dietilaminopropilamina, N,N-dietilaminoetilenamina, aminoetil-piperazina, N-metil-1,2-etanodiamina, N-etil-1,2-etanodiamina, N-metil-1,3-propandiamina, N-etil-1,3-propandiamina, 1,2-diaminometano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminbutano, cadaverina, cistamina, 1,6-diaminhexano, 1,2-diaminbenceno, 1,3-diaminbenceno, 1,4-diaminbenceno, 1,4-diaminbutanol, ácido 4,4-diamino-3-hidroxibutanoico, 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanmetilamina, 2,2'-oxibis etanamina, alanina, y lisina;

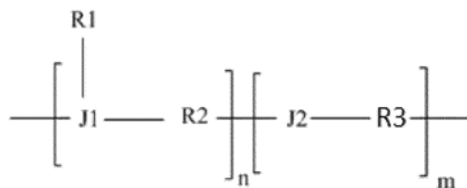
- 5 donde R2 y R3 se seleccionan de grupos compuestos por metilamina, etilamina, 1-propilamina, etanolamina, 2-propilamina, 1-butilamina, 2-butilamina, 2-metil-2-propilamina, piperazina, N,N-dimetil-etildiamina, N,N-dietil-etildiamina, N,N-dimetilpropildiamina, N,N-dietil-propildiamina, N,N-dimetilaminopropilenamina, N,N-dimetiletilenamina, N,N-dietilaminopropilenamina, N,N-dietilaminoetilenamina, aminoetilpiperazina, N-metil-1,2-etandiamina, N-etil-1,2-etandiamina, N-metil-1,3-propandiamina, N-etil-1,3-propandiamina, 1,2-diaminetano, 1,3-diaminpropano, 1,4-diaminbutano, cadaverina, cistamina, 1,6-diaminhexano, 1,2-diaminbenceno, 1,3-diaminbenceno, 1,4-diaminbenceno, 1,4-diaminbutanol, ácido 4,4-diamin-3-hidroxibutanoico, 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanmetilamina, 2,2'-oxibis etanamina, alanina, y lisina;
- donde R1 es igual a o diferente de R2; y R3 y R2 son iguales a o diferentes de R3;
- 10 donde n es un número entre 10 y 100;
- donde m es un número igual a o diferente de n.
- donde la amina polifuncional de una fórmula de tipo (I-x) es un agente reticulante que contiene los grupos -NH o -NH₂ con unidades de repetición, n, configuradas para ser tratadas con alil-glicidil éteres;
- 15 y donde la amina polifuncional de cualquiera de las fórmulas (I-x) a (I-x-f) debe incluir un grupo -NH o -NH₂ para su posterior reacción con un compuesto de glicidil alqueno que introduce un grupo alqueno, formando así la estructura intermedia de la fórmula (1-x-ene);



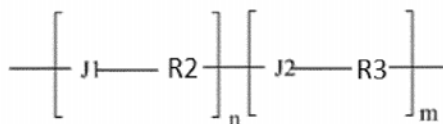
(I-x-c)



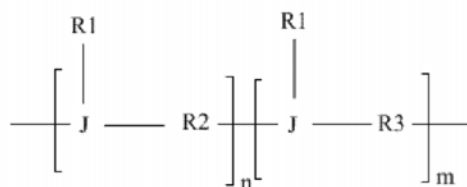
(I-x-d)



(I-x-e)



(I-x-f)

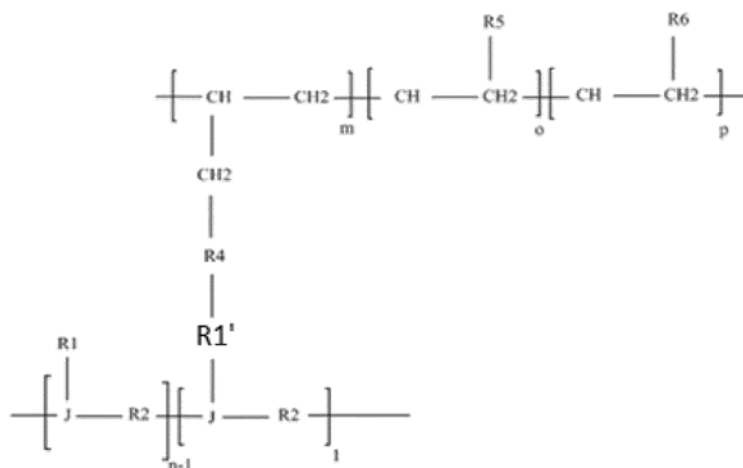


y donde la introducción de dichos compuestos de glicidil alqueno en dicha estructura de la fórmula (I-x) se produce una sola vez por unidad de repetición, n, creando una unidad de repetición de n-1 cuando se trata con aminas polifuncionales adicionales.

5

2. La amina polifuncional de la reivindicación 1, donde dicha estructura intermedia de la fórmula (I-x-ene) cuando reacciona con un ácido metacrílico y acrilamida forma copolímeros de las fórmulas (II-x):

(II-x)



donde R1' es R1 desprotonado salvo con una pérdida de un protón en el sitio NH o -NH₂;

donde R4 es el grupo de enlace entre el cuerpo de la poliamina de (II-x) y la funcionalidad del alqueno, y n-1 es un número entre 4 y 19;

5 donde m es un número entre 1 y 100, o es un número entre 1 y 100, y p es un número entre 1 y 100;

donde la unidad de repetición R5 resulta de la polimerización de un monómero soluble en agua que tiene un doble enlace carbono-carbono, C=C;

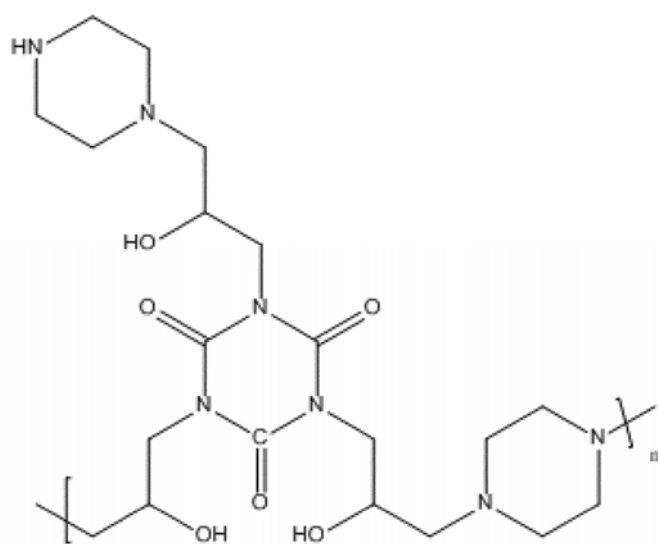
donde la unidad de repetición R6 resulta de la polimerización de un monómero soluble en agua que tiene un doble enlace carbono-carbono, C=C;

10 y donde la estructura resultante presenta una masa atómica que es mayor que o igual a 50 000 daltons.

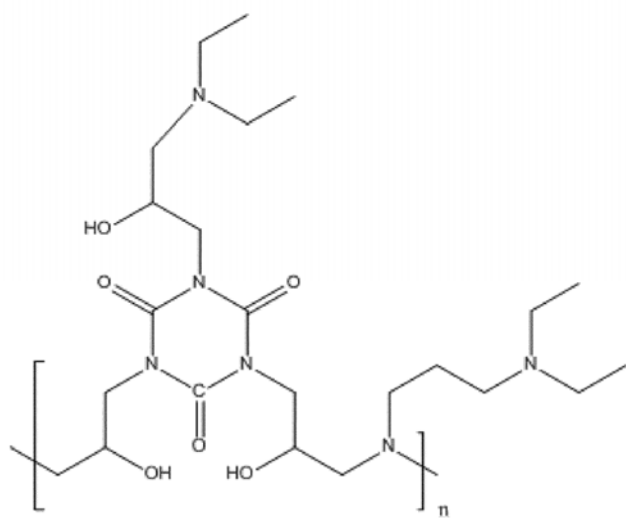
3.La amina polifuncional de la reivindicación 2, donde el alil glicidil éter se encuentra presente durante la síntesis, dicho grupo de enlace es -CH₂CH(OH)CH₂O-, y donde dicho grupo de enlace también puede ser un compuesto de glicidil alqueno de enlace que se selecciona del grupo compuesto por: alil glicidil éter, vinil glicidil éter, óxido de vinil ciclohexeno, glicidil metacrilato, glicidil acrilato, glicidil acrilamida y glicidil metacrilamida.

15 4.La amina polifuncional de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicha amina se selecciona de entre al menos un compuesto del grupo compuesto por (I-x-1), (I-x-2), y (I-x-3):

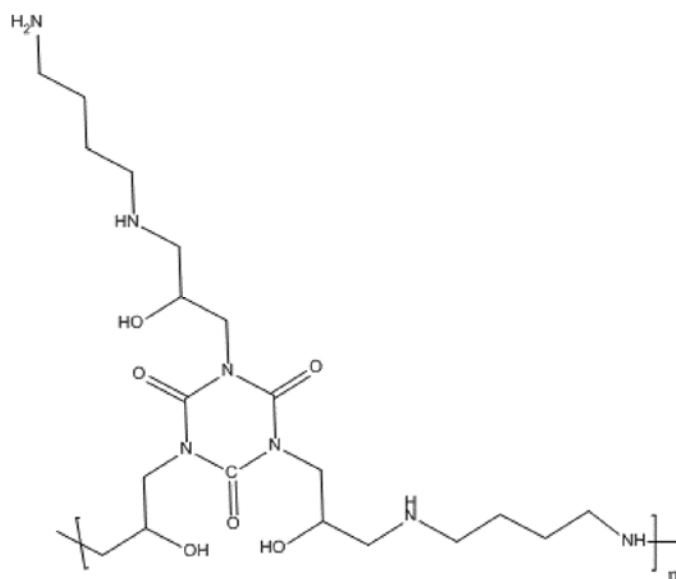
(I-x-1)



(I-x-2)

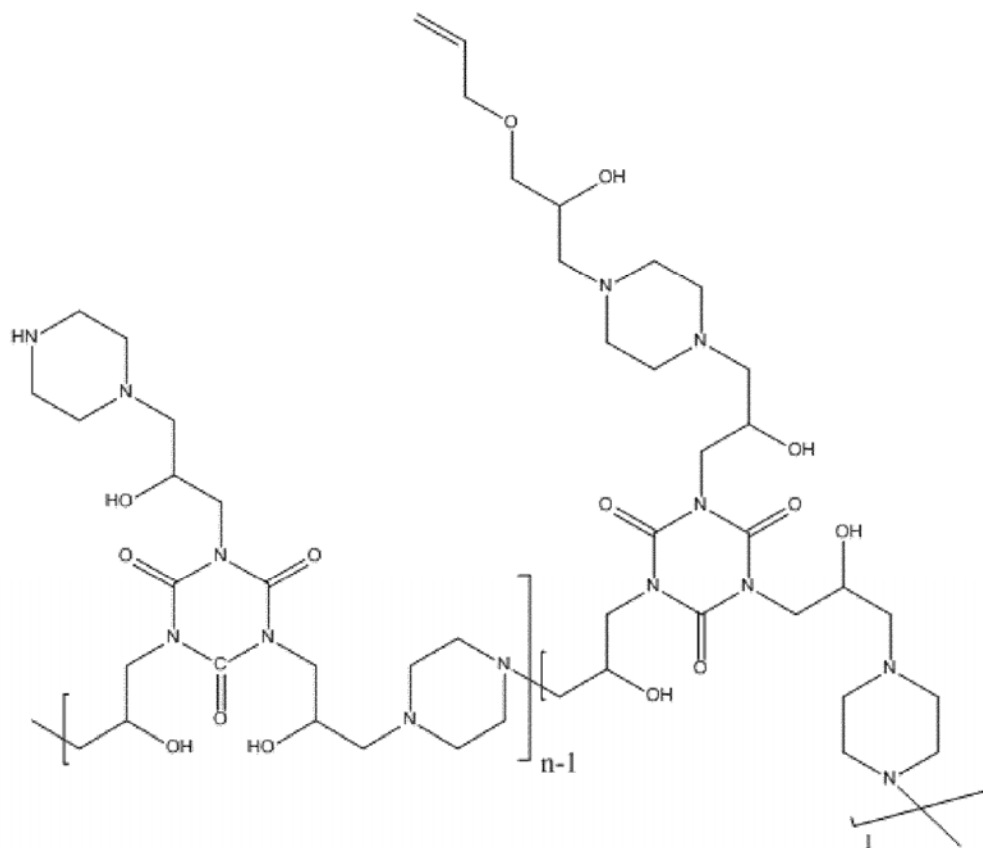


(I-x-3)



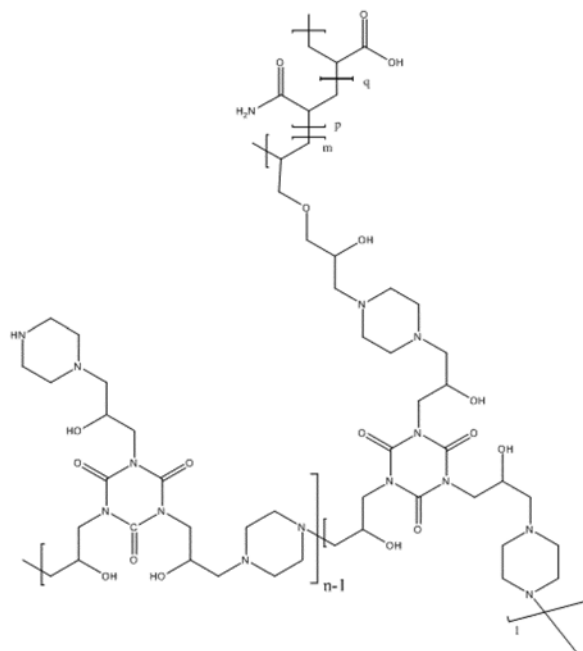
5. La amina polifuncional de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la estructura intermedia (I-x-ene) se forma antes de la polimerización preparada con la adición de alil glicidil éter resultante en la fórmula (I-x-1):

(I-x-1-ene)

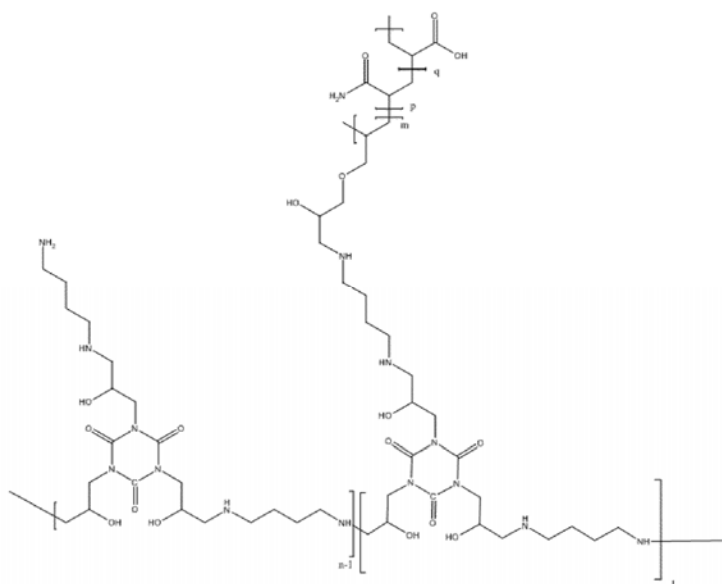


6. La amina polifuncional de la reivindicación 5, donde la reacción de dicha estructura intermedia (I-x-1-ene) tanto con ácido metil acrílico como con acrilamida resulta en estructuras oligoméricas (II-x -1) o (II-x-3) o estructuras modificadas de estas:

(II-x-1)



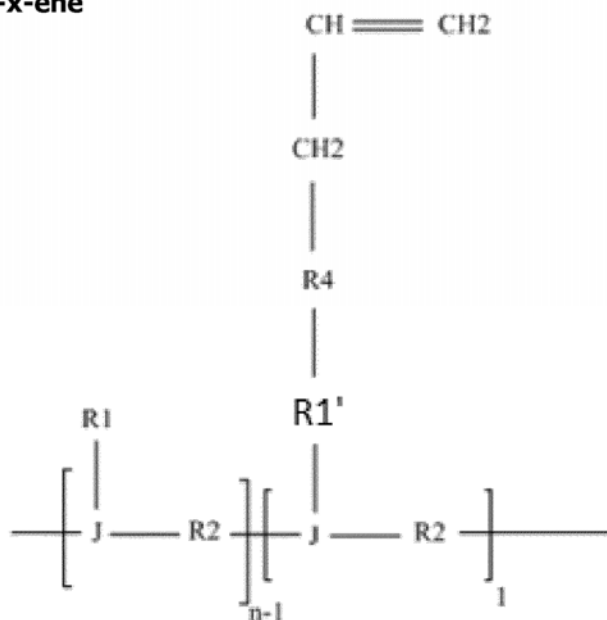
(II-x-3)



5 7. La síntesis de la amina polifuncional de la reivindicación 6, donde dicha estructura intermedia (I-x-1-ene) se hace reaccionar con una combinación consistente en mono/bi, mono/tri, mono/tetra o bi/bi, bi/tri, bi/tetra, tri/tri, tri/tetra y tetra/tetra para monómeros de tri-glicidilo, y bi/bi, bi/tri, bi/tetra, tri/tri, tri/tetra y tetra/tetra para monómeros de bi-glicidilo.

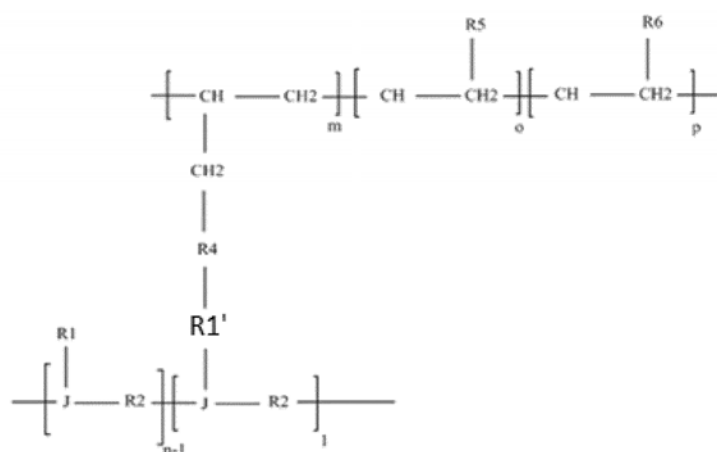
8. La síntesis de la amina polifuncional de la reivindicación 6 o 7, donde las ratios de monómeros de glicidilo respecto de los monómeros de amina son:

- (i) $M_a/M_g=2n+1$, para la reacción entre el monómero de triglicidilo y mono, bi, tri y tetra aminas, o combinaciones de bi/bi, bi/tri, bi/tetra, tri/tri, tri/tetra y tetra/tetra aminas;
- (ii) $M_a/M_g=2n+1$, y $M_{bia}/M_g \geq 1-1/n$, para la reacción entre el monómero de triglicidilo y una combinación de mono/bi aminas;
- 5 (iii) $M_a/M_g=2n+1$, y $2M_{tria}/M_g \geq 1-1/n$, para la reacción entre el monómero de triglicidilo y una combinación de mono/tri aminas;
- (iv) $M_a/M_g=2n+1$, y $3M_{tetra}/M_g \geq 1-1/n$, para la reacción entre el monómero de triglicidilo y una combinación de mono/tetra aminas;
- 10 (v) $M_a/M_g=n+1$, para la reacción entre el monómero de bidiglicidilo/la combinación de monómeros de bidiglicidilo y mono, bi, tri, tetra aminas, o combinaciones de bi/bi, bi/tri, bi/tetra, tri/tri, tri/tetra y tetra/tetra aminas;
- (vi) $M_a/M_g=n+1$, y $2M_{tria}/M_g \geq 1-1/n$, para la reacción entre el monómero de bidiglicidilo/combinación de monómeros de bidiglicidilo y combinación de mono/tri aminas;
- (vii) $M_a/M_g=n+1$, y $3M_{tetra}/M_g \geq 1-1/n$, para la reacción entre el monómero de biglicidilo/combinación de monómeros de biglicidilo y combinación de mono/tetra aminas;
- 15 donde M_a es la cantidad molar de amina total utilizada en dicha reacción, M_g es la cantidad molar de monómero de glicidilo total utilizada en dicha reacción, M_{bia} es la cantidad molar de biamina total utilizada en dicha reacción, M_{tria} es la cantidad molar de triamina total utilizada en dicha reacción, y M_{tetra} es la cantidad molar de tetramina total utilizada en dicha reacción; y
- donde n es el grado designado de polimerización de dicha amina polifuncional.
- 20 9.Las aminas polifuncionales de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dichas aminas polifuncionales son agentes reticulantes.
- 10.La amina polifuncional de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicha amina se selecciona de entre al menos un compuesto del grupo compuesto por las fórmulas (I-x) a (I-x-f) que también comprende fracciones adicionales de bi- o tri-glicidilo y amina;
- 25 donde lb de dichas fórmulas forma compuestos estructurales (I-x-1), (I-x-2), y (I-x-3), y donde dichos compuestos estructurales derivan de un producto de síntesis de un solo paso que excluye cualquier enlace $C=C$ y donde dichas aminas también contienen una fracción $-NH$ o $-NH_2$ que puede estar configurada para ser tratada para formar productos de síntesis final de dos pasos o usarse sin tratamiento posterior para formar productos de síntesis finales de un solo paso conteniendo $-NH$ o $-NH_2$.
- 30 11.Una formulación de látex que comprende la amina polifuncional de una de las reivindicaciones 1 a 10.
- 12.La formulación de látex de la reivindicación 11, donde dichas aminas son agentes reticulantes representados por la fórmula (I-x), que cuando portan grupos $-NH$ o $-NH_2$ con unidades de repetición, n , están configurados para ser tratados con compuestos de glicidil alqueno, y
- 35 donde la amina polifuncional de cualquiera de las fórmulas (I-x) a (I-x-f) debe incluir un grupo $-NH$ o $-NH_2$ para su posterior reacción con un compuesto de glicidil alqueno, de forma que se puede producir la introducción de un grupo alqueno que forma la estructura intermedia de la fórmula (I-x-ene);

I-x-ene

y donde la introducción de dichos compuestos de glicidil alquenilo en dicha estructura de la fórmula (I-x) se produce una sola vez por unidad de repetición, n, creando una unidad de repetición de n-1 cuando se trata con aminas polifuncionales adicionales.

- 5 13. La formulación de látex de la reivindicación 11 o 12 donde dicha estructura intermedia de la fórmula (I-x-ene) cuando reacciona con un ácido metacrílico y acrilamida forma oligómeros o copolímeros de la fórmula (II-x):

(II-x)

donde R1' es R1 desprotonado con pérdida de protón en el sitio de NH o NH₂;

donde R4 es el grupo de enlace entre el cuerpo de poliamina y la funcionalidad del alqueno;

- 10 donde n-1 es un número entre 4 y 19;

donde m es un número entre 1 y 100;

donde o es un número entre 1 y 100;

donde p es un número entre 1 y 100;

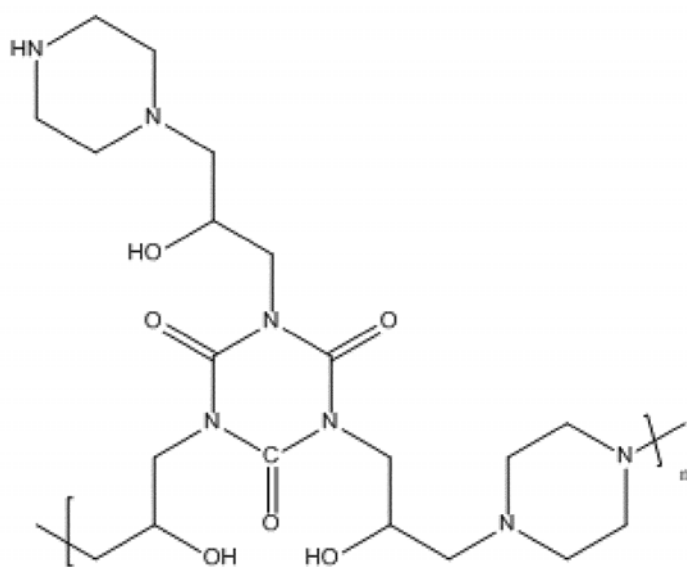
donde la unidad de repetición R5 resulta de la polimerización de un monómero soluble en agua que tiene un carbono, doble enlace carbono-carbono, C=C, que es preferiblemente un ácido acrílico o un derivado de ácido acrílico;

- 5 donde la unidad de repetición R6 resulta de la polimerización de un monómero soluble en agua que tiene un carbono, doble enlace carbono-carbono, C=C, que es preferiblemente acrilamida o un derivado de acrilamida; y

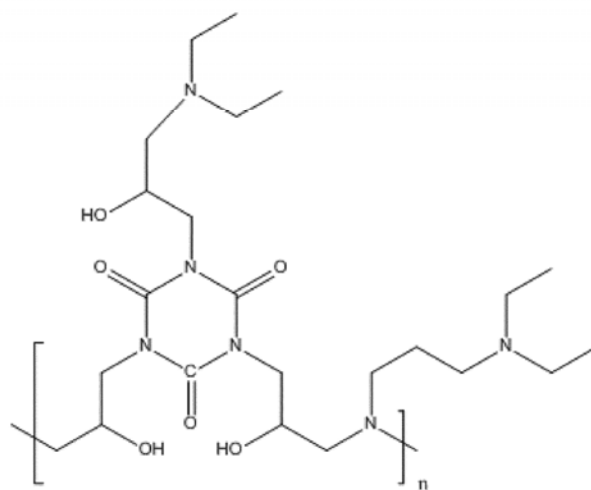
donde la estructura resultante es mayor que o igual a un número atómico de 50 000 daltons.

14. La formulación de látex de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, donde dichas composiciones se seleccionan de al menos un compuesto del grupo compuesto por (I-x-1), (I-x-2), y (I-x-3):

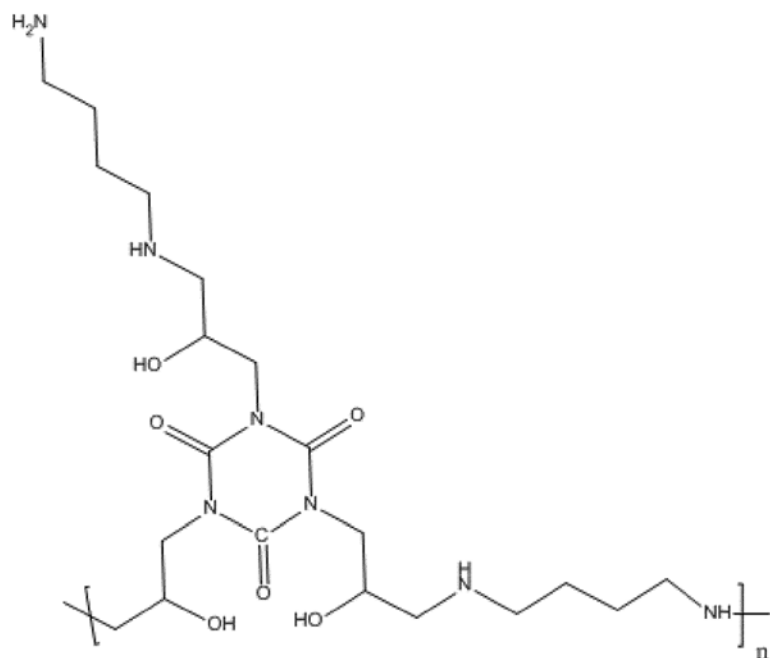
(I-x-1)

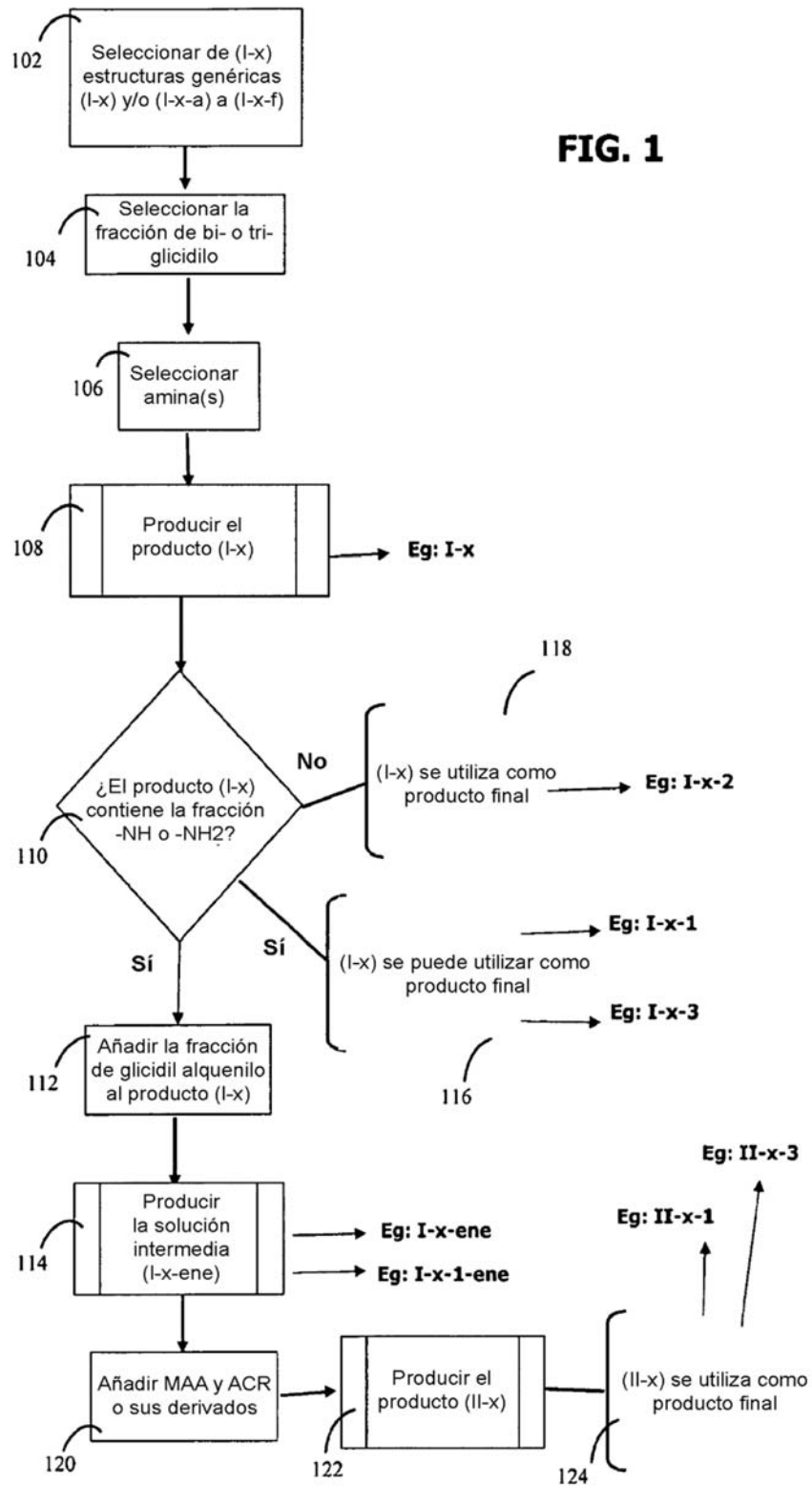


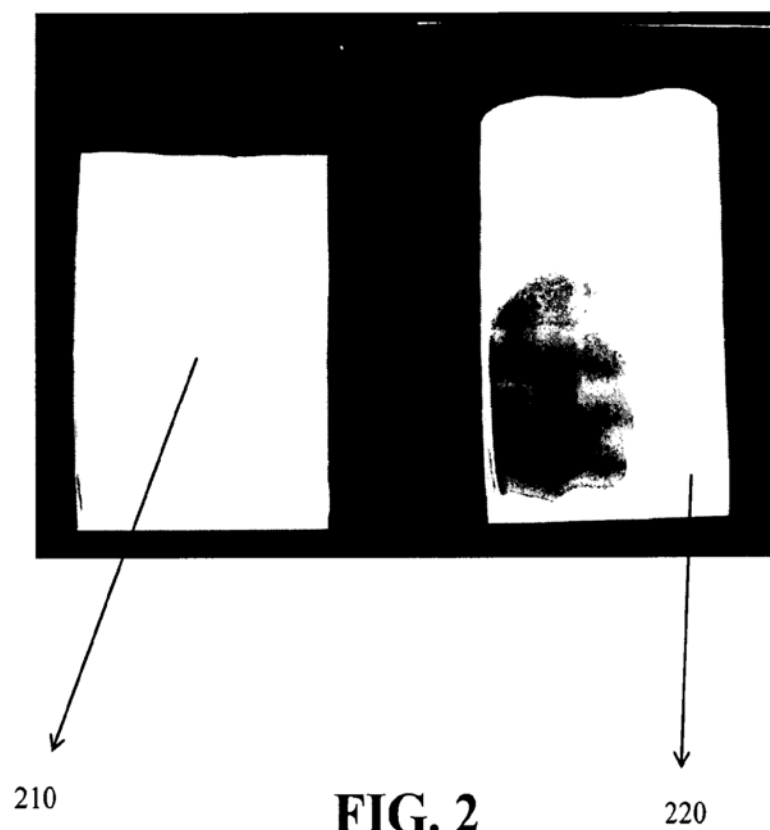
(I-x-2)



(I-x-3)







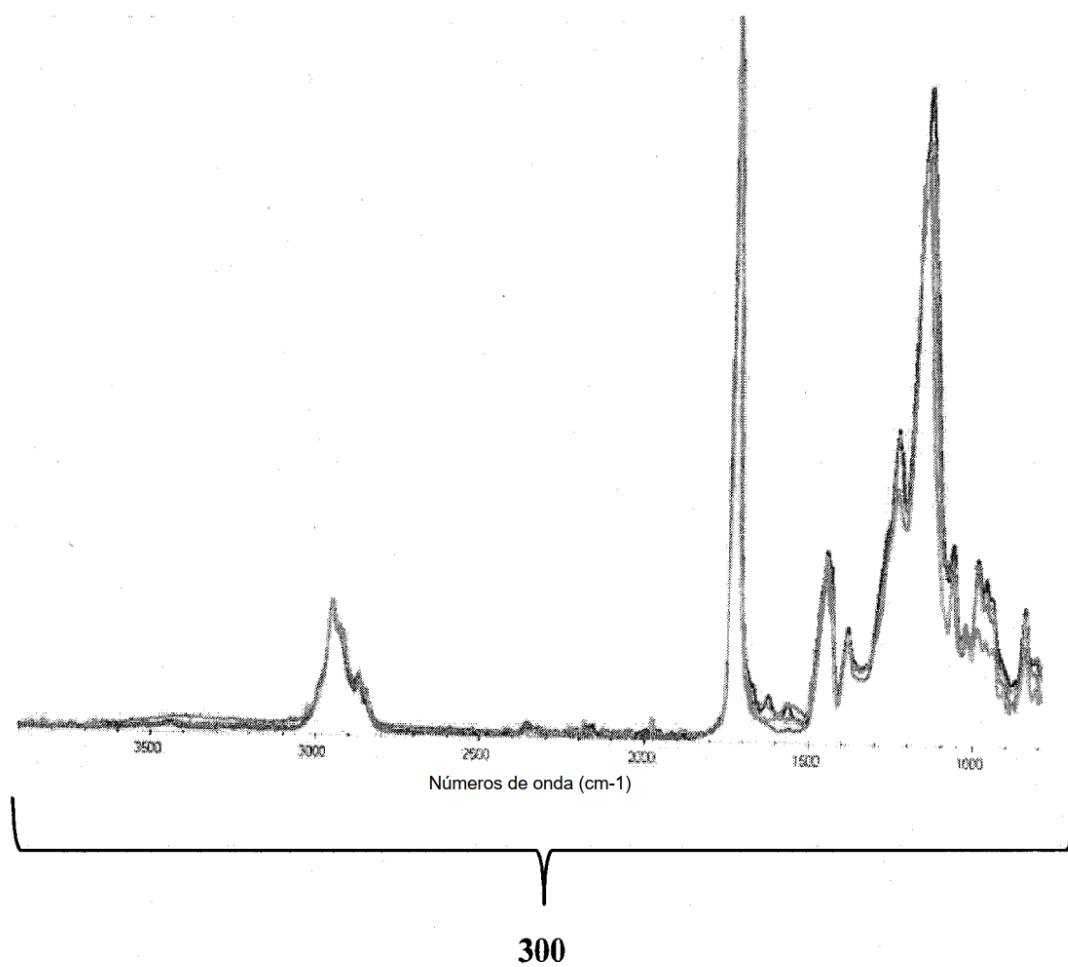


FIG. 3a

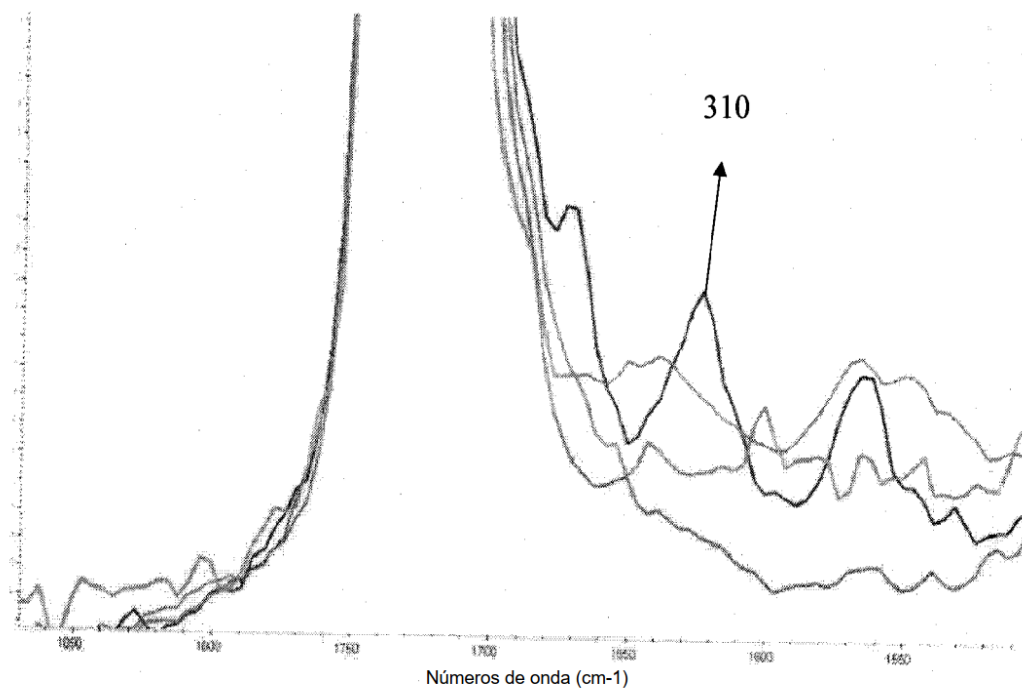


FIG. 3b