



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 294 425**

51 Int. Cl.:
C09D 201/02 (2006.01)
C09D 151/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04076544 .8**
86 Fecha de presentación : **26.05.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1484374**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **08.12.2004**

54 Título: **Polímero ligante modificado para composiciones de revestimiento.**

30 Prioridad: **05.06.2003 GB 0312916**
19.12.2003 GB 0329415

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2008

73 Titular/es: **IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES plc.**
20 Manchester Square
London W1U 3AN, GB

72 Inventor/es: **Goodall, Glenn William y**
Taylor, Philip Louis

74 Agente: **Gil Vega, Víctor**

ES 2 294 425 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

Polímero ligante modificado para composiciones de revestimiento.

5 Esta invención se refiere a un polímero ligante filmógeno modificado para una composición de revestimiento y a las composiciones de revestimiento que contienen el polímero modificado. El polímero modificado es especialmente útil en composiciones de revestimiento ornamental, tales como pinturas, barnices o tintes para madera, las cuales se pueden aplicar a brocha, a rodillo o tampón, a temperatura ambiente de digamos 0 a 30°C, sobre superficies asociadas a edificios, muebles o accesorios que se encuentran dentro de edificios o a su alrededor. Para abreviar, todas estas
10 composiciones de revestimiento ornamental se denominarán “pinturas”.

Todas las pinturas ornamentales acuosas contienen un polímero ligante filmógeno. Mientras un revestimiento de pintura líquida se seca sobre una superficie, este polímero ligante filmógeno sirve para formar una película de pintura (es decir, una capa seca) que se une a la superficie y también enlaza conjuntamente todos los componentes no volátiles de la pintura incluidos, en particular cualquier opacificante, pigmento y extendedor presentes.
15

Se dispone de una gran variedad de polímeros ligantes filmógenos convencionales, pero los que se utilizan más comúnmente en las pinturas ornamentales acuosas pertenecen a tres categorías y obtenidos a partir de monómeros monoetilénicamente insaturados y familiarmente conocidos como “acrílicos”, “vinilos” y “estirénicos”. Normalmente, los “acrílicos” son copolímeros de al menos dos alquil ésteres de uno o más ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados (por ejemplo, copolímeros de metacrilato de metilo-acrilato de butilo), mientras que los “vinilos” habitualmente comprenden copolímeros de un monovinil éster de un ácido carboxílico saturado y al menos uno de entre un monómero acrílico o un monovinil éster diferente. Los “estirénicos” son copolímeros que contienen estireno (o un monómero aromático análogo al monovinilo), junto con un monómero copolimerizable que normalmente es un acrílico.
20
25

Estos polímeros ligantes filmógenos se pueden producir como copolímeros en solución o copolímeros en dispersión en un líquido vehículo. Los copolímeros en solución básicamente están disueltos en el líquido vehículo, mientras que los copolímeros en dispersión se producen como partículas discretas en el líquido vehículo. Las dispersiones acuosas o en disolventes de partículas necesitan de estabilizantes, con frecuencia denominados emulsionantes o tensioactivos, para impedir que las partículas floculen y formen un sedimento, mejorando así la estabilidad de almacenamiento y de cizallamiento de la dispersión. El líquido vehículo puede ser disolvente orgánico o un medio acuoso. Típicamente, el líquido vehículo utilizado para obtener un copolímero en solución es un líquido que se comporta como un buen disolvente para el copolímero en cuestión, de modo que el copolímero esté básicamente disuelto en el mismo. Cuando el líquido vehículo es acuoso, al menos el 50% en peso del líquido es agua, siendo el resto un disolvente orgánico compatible con el agua o una mezcla de disolventes.
30
35

Estos copolímeros en solución o dispersión útiles como polímeros ligantes filmógenos, acuosos o basados en disolventes, pueden obtenerse mediante los métodos bien conocidos de polimerización por solución o polimerización por emulsión, respectivamente. Las pinturas que contienen dispersiones acuosas de partículas de polímeros ligantes filmógenos convencionales se aplican bien a superficies a temperaturas más altas, aproximadamente por encima de 10°C, pero si se aplican a temperaturas bajas, las capas secas de pintura formadas son propensas al agrietamiento y, con ello, a una escasa resistencia a su fregado. El agrietamiento se debe a que las bajas temperaturas impiden la coalescencia de las partículas de polímero ligante en una película. Se puede mejorar la coalescencia mediante la adición de los denominados “disolventes coalescentes” orgánicos a la formulación de pintura, siendo estos disolventes orgánicos típicos etilenglicol, propilenglicol, alcohol bencílico y el disolvente patentado denominado “Texanol”, que es isobutirato de trimetilpentanodiol. Hoy día estos disolventes se considera que no son respetuosos con el medioambiente y, por tanto, como solución alternativa al problema del agrietamiento se han empleado polímeros ligantes que tengan temperaturas de transición al estado vítreo (Tg) más bajas, a pesar de los inconvenientes conocidos debidos a estas Tg bajas. El primer inconveniente es una reducción de la resistencia al fregado. El segundo inconveniente es que la adherencia asociada a las capas secas de pintura recién aplicadas persiste más tiempo. Se define la temperatura de transición al estado vítreo, Tg, en la Especificación de Patente Europea EP 0 425 085A.
40
45
50

Actualmente existe un gran interés en la utilización de polímeros ligantes para composiciones de revestimiento ornamental, polímeros que se pueden obtener a partir de recursos renovables. Por ejemplo, el documento de Patente Europeo EP 0 949 307A propone utilizar polímeros ligantes que comprenden almidones ligeramente oxidados, pero no propone ninguna técnica para evitar el empleo de disolventes coalescentes. El documento de Patente Británico GB 1 038 540A y de Estados Unidos US 5 439 964 describen ambos la utilización por separado de proteínas y polisacáridos en aplicaciones relacionadas con técnicas de revestimiento de papel, pero ninguno habla del problema de evitar la utilización de disolventes coalescentes.
55
60

A menudo, las pinturas opacas contienen pigmentos particulados, por ejemplo dióxido de titanio en forma de rutilo como pigmento blanco opacificante. Las partículas de rutilo se recubren de otros óxidos para minimizar cualquier tendencia del rutilo a favorecer la degradación inducida por la luz y, por ello, el rutilo se encarece. Igualmente, el rutilo elimina la resistencia al fregado de una capa seca de pintura cuando se utiliza en alta concentración en la formulación de pintura.
65

ES 2 294 425 T3

La cantidad de pigmento de una película de pintura seca es una característica importante, ya que puede afectar, por ejemplo, al color final, a la opacidad, la dureza y a la resistencia al rayado de la pintura seca. Se expresa normalmente como volumen de pigmento contenido en la película seca en comparación con el volumen total de pintura seca (incluido el ligante). En general, este coeficiente se denomina Concentración en Volumen de Pigmento o PVC de la pintura y se expresa en porcentaje. Otros materiales particulados no filmógenos, tales como cargas y extendedores, por ejemplo, caolín, pueden incluirse en el cálculo para obtener el PVC total, expresado aquí como PVC(total) para distinguirlo del PVC(TiO₂), que se refiere al PVC que resulta solamente del contenido en dióxido de titanio de la pintura.

Los pigmentos opacificantes tales como dióxido de titanio pueden ser caros y tener efectos perjudiciales sobre las propiedades de la pintura, por ejemplo sobre la resistencia al fregado y la durabilidad. Cualquier mejora en la opacidad de la pintura puede aprovecharse para reducir su coste o, mejorando la opacidad, se necesitan menos capas de pintura. Esto es particularmente importante en los tonos pasteles y los blancos, ya que estos colores normalmente tienen poca opacidad.

Un objeto de esta invención consiste en proporcionar una composición de revestimiento ornamental que contenga un polímero ligante filmógeno modificado que al menos minimice y normalmente evite que la composición de revestimiento tenga que contener un disolvente coalescente orgánico y ello sin favorecer al agrietamiento de la película o generando una escasa resistencia al fregado y una adherencia persistente de la capa de pintura seca. Un objeto alternativo consiste en mejorar la opacidad de las composiciones de revestimiento. Otro objeto alternativo consiste en favorecer la eficacia de opacificación y pigmentación del dióxido de titanio, especialmente del rutilo, para que se necesite menos del mismo, en una formulación para lograr determinada opacidad. Todavía otro objeto de la invención consiste en proporcionar un polímero ligante filmógeno modificado para su utilización en la composición de revestimiento ornamental.

En consecuencia, esta invención proporciona una composición de revestimiento ornamental que comprende un polímero ligante filmógeno caracterizada porque el polímero ligante se modifica por la presencia de una mezcla que incluye proteínas y polisacáridos, donde la mezcla se une o se encuentra en mezcla íntima con el polímero ligante y donde la mezcla contiene menos del 2% en peso de almidón.

Preferentemente, el grado de modificación en base al peso del ligante modificado es del 0,1% al 15%, en particular del 1% al 10%.

Se pretende que el término “unido” incluya no solamente la situación en la que las partes de goma vegetal y el polímero ligante filmógeno se combinan químicamente, por ejemplo mediante enlaces covalentes, sino también, cuando existen como mezcla íntima. Preferentemente, las partes enlazadas están unidas químicamente al polímero ligante, en particular mediante enlaces covalentes. Cuando el polímero ligante filmógeno modificado es una dispersión, se prefiere que la mayoría, en particular la totalidad de las partículas, se compongan cada una básicamente tanto del polímero ligante como de las partes de goma vegetal, tanto combinados químicamente como mezclados. Más particularmente, las partículas son del tipo núcleo-envoltura.

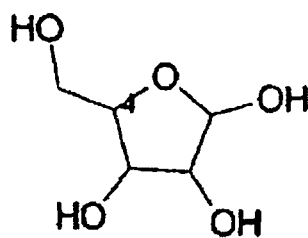
Se ha descubierto que las composiciones de revestimiento que contienen el polímero ligante modificado requieren cantidades mínimas y normalmente nulas de disolventes coalescentes orgánicos, sin que aparezca, sin embargo, un agrietamiento notable de la película, una escasa resistencia al fregado o una adherencia excesivamente persistente en una capa seca de la composición. Igualmente se mejora la opacidad de las composiciones de revestimiento.

Las gomas vegetales adecuadas incluyen aquellas que exudan de las plantas, normalmente árboles con su corteza deteriorada. Una de estas gomas adecuadas es la goma arábiga producida por el árbol de la acacia. Alternativa y adicionalmente, las gomas vegetales adecuadas se pueden obtener a partir de fibras vegetales que forman las partes fibrosas de las plantas. Típicamente, las partes fibrosas tienen su origen en la cáscara o en la vaina de la semilla, pero cualquier material fibroso vegetal sirve. Las gomas vegetales útiles que contienen partes apropiadas para modificar el polímero ligante se pueden obtener a partir del material fibroso de varias plantas, incluyendo maíz, trigo, avena, cebada, arroz y remolacha. La goma vegetal obtenida de la remolacha se conoce también como arabana.

Con el fin de obtener gomas vegetales a partir de fibras vegetales, las fibras deben experimentar un tratamiento químico. El documento de Patente de Estados Unidos US 6.147.206, publicado el 14 de noviembre de 2000, describe un proceso para extraer goma de fibra de maíz, aunque se pueda utilizar la enseñanza de la misma para extraer goma vegetal también de otros materiales de fibra vegetal.

A continuación se resume el proceso revelado en la US 6.147.206.

Se obtiene fibra bruta de maíz como subproducto de la molienda en húmedo o seco del maíz, proceso empleado para extraer almidón. La fibra bruta de maíz obtenida del proceso de molienda contiene un 20% aproximadamente en peso de almidón. Este se elimina mediante uno de estos dos métodos: mezclando en forma de suspensión espesa la fibra con agua a aproximadamente un 7% en peso de sólidos y calentándola a 90°C, seguidamente tratamiento con una enzima alfa-amilasa térmicamente estable durante al menos 1 hora. Una cantidad de enzima adecuada es aproximadamente el 1% en peso con respecto a los sólidos fibrosos. Después, se filtra la fibra a través de una criba o de un decantador horizontal para deshacerse del almidón solubilizado y se enjuaga con agua dulce para obtener la fibra desalmidonada. Como alternativa, se mezcla en forma de suspensión espesa la fibra con agua y se cuece en un cocedor continuo, donde



Furanosa

La labilidad del hidrógeno en la posición 4 viene descrita en un artículo de Gilbert y col., páginas 1565 a 1572 de las Perkin Transactions (Volumen 2) del Journal of the Chemical Society de 1998. Se piensa que la capacidad de la furanosa para participar en estas reacciones ayuda a injertar el polisacárido y/o los proteo-xilanos en el polímero ligante.

Los ejemplos de monómeros monoetilénicamente insaturados adecuados utilizados para elaborar polímeros convencionales (es decir no modificados) son también apropiados para fabricar los polímeros ligantes modificados con goma de fibra de maíz. Estos monómeros incluyen:

- a) “acrílicos”, tales como alquil ésteres (especialmente metil, etil, etilhexil y n-butil ésteres) de ácidos carboxílicos insaturados, tales como los ácidos acrílico o metacrílico o fumárico o anhídrido maleico;
- b) “vinilos”, tales como monovinil ésteres (especialmente acetato de vinilo o “Versatato”¹ de vinilo) y
- c) “estirénicos” que son normalmente estireno, pero que pueden ser otros aromáticos de monovinilideno tales como viniltolueno o vinilpiridina y que son copolimerizados normalmente con comonómeros tales como los etil o etilhexil o butil acrílicos mencionados anteriormente.

¹ El “Versatato” de vinilo es el vinil éster del llamado ácido “Versatic”, que es una mezcla de ácidos monocarboxílicos alifáticos que contienen cada uno un promedio de 9, 10 u 11 átomos de carbono y comercialmente disponible de la Shell Chemical Company of Carrington, Inglaterra.

Varios monómeros de ácidos monoetilénicamente insaturados o de anhídridos de ácido pueden copolimerizarse con los monómeros ligantes para aumentar el carácter hidrofílico del polímero ligante en soluciones alcalinas. Esto es especialmente ventajoso ya que sirve para incrementar la estabilidad de las dispersiones acuosas. Sin embargo, los comonómeros de ácidos normalmente no superan el 7% en moles de los monómeros totales, puesto que de otro modo el polímero ligante se vuelve demasiado hidrofílico para conservar una resistencia al fregado aceptable.

Los ácidos adecuados incluyen ácidos carboxílicos insaturados y, en particular, ácidos acrílicos o metacrílicos, y los anhídridos de ácido insaturados incluyen el anhídrido maleico. Los ácidos o sus anhídridos pueden permitir algún enlace del polímero ligante por la formación de un éster a otras partes hidroxílicas en la goma de fibra de maíz además del enlace a la furanosa por medio del hidrógeno lábil.

Es deseable elegir combinaciones de monómeros que incluyan un monómero estéricamente masivo para resultar en polímeros ligantes en los que las partes de cadena tienen un Tg por debajo de 77°C y preferentemente por debajo de 52°C. Especialmente incluso la Tg es de -20°C a 27°C y en particular de -10°C a 10°C. Los copolímeros ligantes “acrílicos” preferentes incluyen copolímeros de metacrilato de metilo con acrilato de butilo o acrilato de 2-etilhexilo como monómeros estéricamente masivos y opcionalmente se copolimerizan con hasta un 7% en moles de ácido acrílico o metacrílico. Los copolímeros ligantes de “vinilo” preferentes incluyen copolímeros de acetato de vinilo con un monómero masivo que es normalmente “Versatato” de vinilo o con monómeros acrílicos masivos tal como los anteriormente mencionados más los mismos comonómeros de ácido opcionales. Los copolímeros ligantes “estirénicos” preferentes incluyen copolímeros de estireno con acrilato de butilo o acrilato de 2-etilhexilo, que sirven de monómeros masivos con opcionalmente hasta un 7% en moles de comonómeros de ácido, tal como se ha mencionado anteriormente. La Tg aumentará inaceptablemente por una reticulación excesiva y, por tanto, es esencial no incorporar más de un 7% en peso de un dieno conjugado en el polímero ligante, siendo especialmente preferente evitar cualquier dieno.

Preferentemente, el polímero ligante filmógeno es soportado por un medio acuoso. Esto reduce el disolvente orgánico que se pierde en la atmósfera cuando se utiliza una pintura basada en un ligante como éste, minimizando así olores desagradables, especialmente cuando se pinta en un espacio cerrado. Es especialmente preferente una dispersión acuosa de partículas poliméricas y, en particular, se elabora mediante un proceso de polimerización por emulsión.

Si la copolimerización a presiones superatmosféricas es aceptable comercialmente, la naturaleza hidrofílica del polímero ligante se puede ajustar hacia abajo incluyendo alguna monoolefina (normalmente algún etileno) en los monómeros. Esto mejorará la resistencia al fregado.

ES 2 294 425 T3

La manera más sencilla de producir un polímero ligante modificado consiste en añadir goma vegetal a la mezcla de reacción por polimerización a partir de la cual se forma el polímero ligante. Preferentemente se obtiene la goma vegetal a partir de fibra vegetal, especialmente de fibra de maíz, en particular la goma vegetal contiene proteo-xilano y/o partes furanosa.

5 Se proporciona también un proceso para modificar los polímeros ligantes filmógenos que son polímeros ligantes para composiciones de revestimiento en las que la goma vegetal del tipo descrito anteriormente, preferentemente goma de fibra de maíz, se añade a la reacción de polimerización, con lo que se obtiene el polímero ligante. Normalmente estas polimerizaciones se realizan con ayuda de iniciadores de radicales libres o redox. La temperatura a la que se lleva a cabo la polimerización depende del punto de ebullición del líquido vehículo utilizado y del flujo radical del iniciador seleccionado. Cuando el polímero ligante modificado se elabora como una dispersión de partículas poliméricas en agua, la temperatura preferente es de 20 a 98°C, en especial de 30 a 95°C y en particular de 50 a 90°C.

15 Sin desear vincularnos a este hecho, se sospecha que durante la polimerización los constituyentes de la goma vegetal, tal como goma de fibra de maíz, se incorporan químicamente en el copolímero, por ejemplo mediante la abstracción del hidrógeno lábil de la furanosa gracias a los iniciadores. Se añade preferentemente del 0,1 al 5% en peso (y especialmente del 2 al 4% en peso) de goma vegetal, en especial de goma de fibra de maíz, a la mezcla de reacción por polimerización, basándose los porcentajes en el peso total de los monómeros a partir de los cuales se ha de formar el polímero ligante.

20 Se proporciona también una composición de revestimiento caracterizada porque contiene el polímero ligante modificado tal como se ha descrito aquí. Preferentemente, la composición de revestimiento contiene además los componentes normalmente encontrados en las pinturas, tales como pigmentos, rellenos, extensores, modificadores reológicos, dispersantes, antiespumantes, ayudantes de flujo, agentes de reticulación y biocidas. Preferentemente, la composición de revestimiento contiene pigmentos y, en particular, el pigmento es dióxido de titanio. De forma todavía más particular, el pigmento es dióxido de titanio rutilo. Preferentemente, el PVC(TiO₂) es del 5 al 35%, en especial del 10 al 35%, en particular del 12 al 30% y muy especialmente del 17 al 30%. El PVC(total) es preferentemente del 8 al 75%, dependiendo del nivel de lustre o brillo de la pintura.

30 Una dispersión acuosa del copolímero ligante filmógeno modificado se convierte fácilmente en una composición de revestimiento mezclándola con todos los componentes de la composición, excepto para cualquier agente estructurante de quelato, preferentemente. Si se trata de una composición fuertemente estructurada, el quelato se agita preferentemente justo antes de rellenar las latas con la composición para que la estructura de gel se desarrolle en la lata.

35 Los más importantes de entre los demás componentes son los pigmentos opacificantes, tales como dióxido de titanio rutilo o anatasa, o las partículas de polímeros orgánicos evacuadas. Los rellenos y extensores típicos incluyen tiza, piedra caliza, caolín y talco. La sílice puede estar presente también como agente de acabado mate. Aunque esta invención sea de mayor importancia en la fabricación de pinturas, también es posible omitir el opacificante para producir un barniz o tinte para madera.

40 Preferentemente, las composiciones de revestimiento tienen una viscosidad "Rotothinner" (bajo esfuerzo de cizalla) de 0,15 a 3,0 pascal-s, medidas a 25°C, utilizando un eje de 5,6 cm de diámetro que gira a 560 r.p.m. Una composición tixotrópica fuertemente estructurada tiene preferentemente una elongación de gel en una semana de al menos 50 g/cm.

45 Preferentemente, la composición de revestimiento es soportada por un disolvente o por agua. Las composiciones acuosas son preferentes, siendo al menos un 50% en peso del líquido vehículo de la composición agua. Estas composiciones liberan menos disolventes orgánicos a la atmósfera y son preferidas también por los usuarios ya que huelen menos.

50 La utilización del polímero ligante modificado en una composición de revestimiento mejora la opacidad de la composición de revestimiento. No se conoce cuál es el mecanismo que permite que ocurra, aunque, y sin desear vincularnos por este hecho, se piensa que la eficacia opacificante de pigmentos tales como el dióxido de titanio, especialmente el rutilo, aumenta en un 10 a 20%. Esto permite conseguir mayor opacidad o alternativamente reducir las concentraciones de rutilo, con la consecuente mejora de la resistencia al fregado y del coste.

55 En consecuencia, la invención también proporciona un método para mejorar la opacidad de las composiciones de revestimiento mediante el empleo de un polímero ligante modificado como polímero ligante en una composición de revestimiento. Preferentemente, la composición de revestimiento contiene un material no filmógeno particulado y especialmente se trata de dióxido de titanio, en particular en forma de rutilo.

A continuación se ilustra la invención por medio de los siguientes ejemplos, de entre los cuales los Ejemplos A a E son comparativos.

65 Se sometieron a prueba la opacidad y la resistencia al fregado de las pinturas, como sigue:

ES 2 294 425 T3

Coefficiente de Contraste

Se midió la opacidad por medio del método de coeficiente de contraste según el procedimiento siguiente. Se extiende la pintura sobre una gráfica de Morest Número 9 utilizando una K-bar 6 para producir una película de pintura húmeda de aproximadamente 60 μm . Se deja secar la pintura durante un período de 2 a 3 horas a una temperatura de aproximadamente 20°C. Una mitad de la gráfica de Morest se colorea de negro y la otra de blanco. Se utiliza un espectrofotómetro Spectroflash 600 PLUS para medir la luz reflejada por la pintura seca aplicada primero sobre la mitad negra y luego sobre la mitad blanca de la gráfica de Morest. La cantidad de luz medida reflejada en la mitad negra se divide por la cantidad reflejada por el lado blanco y se expresa como coeficiente de contraste en porcentaje. Se repiten las medidas tres veces y se realiza un promedio.

Prueba de Resistencia al Fregado

Se evaluó la resistencia al fregado en húmedo como sigue: se preparó una capa de pintura sólida utilizando un esparcidor de bloque de 400 micras, se dejó secar y se envejeció en un horno a 40°C durante 7 días. La pintura curada se sometió a prueba según el Estándar Británico 7719 de 1994 y se registró la pérdida de peso. Una pérdida de peso inferior a 2 mg de pintura por cm^2 es aceptable (aprobado).

Se relacionan a continuación los ingredientes utilizados en los ejemplos anteriormente mencionados y se dispone de los mismos a través de los suministradores o del proceso indicado:

Acrysol SCT-275: Espesante asociativo no iónico de Rohm and Haas (UK) Ltd.

Aquaflow NHS 300: Espesante de poliéter de Hercules.

“Bentone” Ew: Arcilla bentonita de Rheox Ltd. del Reino Unido.

China Clay Supreme: Expansor de caolín de ECC International, Reino Unido.

Goma de Fibra de Maíz: Goma vegetal obtenida mediante el proceso descrito en la US 6.147.206 cuyo resumen se facilita en la descripción de esta especificación. La composición, en % en peso, de la Goma de Fibra de Maíz, obtenida por este proceso es de un 80% de polisacárido, un 5% de proteína y un 15% de cenizas. El componente de polisacárido comprendía los componentes siguientes en las proporciones indicadas; un 48,0% de xilosa, un 39,4% de arabinosa, un 8,4% de galactosa y un 4,2% de ácido glucorónico.

Goma Arábica: Goma vegetal obtenida de Sigma-Aldrich de Dorset, Inglaterra. La composición, en % en peso, comprendía un 97,9% de polisacárido y un 2,1% de proteína. El componente de polisacárido comprendía los componentes siguientes en las proporciones indicadas; un 45,4% de galactosa, un 24,7% de arabinosa, un 13,4% de ramnosa y un 16,5% de ácido glucorónico.

Arabana: Goma vegetal obtenida de British Sugar. La composición, en % en peso, comprendía un 97,1% de polisacárido y un 2,9% de proteína. El componente de polisacárido comprendía los componentes siguientes en las proporciones indicadas; un 42,0% de glucosa, un 8,4% de galactosa, un 10,1% de xilosa, un 35,3% de arabinosa y un 4,2% de ramnosa.

“Dispelair” CF 246: Agente tensioactivo suministrado por Blackburn Chemicals Ltd. de Blackburn, Reino Unido.

“Disponil” A1580: Agente tensioactivo suministrado por Henkel Performance Chemicals de Alemania.

“Blanose” 7L2C: Espesante celulósico suministrado por Hercules Inc. de los Estados Unidos.

“Britomya” V: Carbonato de calcio suministrado por OMYA UK Ltd. de Surrey, Reino Unido.

“Dispex” N40: Agente tensioactivo suministrado por Allied Colloids del Reino Unido.

“Empimin” OT75: Agente tensioactivo suministrado por Albright & Wilson del Reino Unido.

“Fordacal” 30: Extensor de carbonato de calcio suministrado por Foramin Co. Ltd del Reino Unido.

“Lubrizol” 2405: Agente tensioactivo suministrado por Lubrizol UK LTD. del Reino Unido.

“Mergal” 711 K6: Biocida suministrado por Troy Chemicals Europe BV de Holanda.

“Microdol” H 200: Dolomita suministrada por Omya de Colonia, Alemania.

“Natrosol” 250MR: Espesante celulósico suministrado por Hercules Inc. de los Estados Unidos.

“Perlankrol” ESD60: Agente tensioactivo suministrado por Akzo Nobel Chemicals Ltd. de Holanda.

ES 2 294 425 T3

“Rocima” V189: Biocida suministrado por Thor Plastics UK, New Road, Newhaven, Reino Unido.

“Rhodacal” A246L: Agente tensioactivo suministrado por Rhodia SA de Francia.

5 “Ropaque” ULTRA: Opacificante particulado orgánico inerte suministrado por Rohm & Haas de los Estados Unidos.

Tioxide TR92: Dióxido de titanio suministrado por Huntsman Chemicals.

10 “Tilcom” AT35: Agente estructurante de quelato suministrado por Tioxide Specialists Ltd. (Huntsman) de Teeside, Reino Unido.

Ejemplo 1

15 *Producción de un polímero ligante acrílico modificado*

Se elaboró una dispersión acuosa de un polímero ligante modificado con goma de fibra de maíz utilizando los ingredientes enumerados a continuación y según el procedimiento descrito.

20	<u>Carga de Goma Vegetal</u>	<u>Peso en g</u>
	Agua	578,35
25	Goma de Fibra de Maíz	13,86
	Bicarbonato de sodio	1,32
	Cloruro de sodio (puro y secado al vacío)	<u>1,58</u>
30		592,63

35	<u>Carga de Monómeros de Siembra</u>	<u>Peso en g</u>
	Acetato de vinilo	22,85
	“Versatato” de vinilo	4,04
40	“Empimin” OT75	<u>0,28</u>
		27,17

45	<u>Carga de Iniciador de Siembra</u>	<u>Peso en g</u>
	Persulfato de amonio	0,78
	Agua	17,07
50	Lubrizol 2405	<u>0,54</u>
		18,39

55	<u>Carga de Monómero Acrílico</u>	<u>Peso en g</u>
	Metacrilato de metilo	252,01
60	“Disponil” A 1580	20,74
	“Perlankrol” ESD60	3,15
	Acrilato de 2-etilhexilo	<u>241,58</u>
65		517,48

ES 2 294 425 T3

	<u>Carta de Iniciador Principal</u>	<u>Peso en g</u>
	Persulfato de amonio	0,76
5	Agua	<u>16,76</u>
		17,52
10	<u>Carga de Iniciador de Limpieza</u>	<u>Peso en g</u>
	Persulfato de amonio	0,18
15	Agua	<u>3,90</u>
		4,08
20	<u>Solución de Biocida</u>	<u>Peso en g</u>
	Rocima V189	1,65
25	Agua	<u>4,40</u>
		6,05

Se añadió la goma vegetal en un matraz de fondo redondo provisto de agitador y burbujeo de nitrógeno. Se purgó la carga haciendo burbujear nitrógeno en la misma durante 5 minutos. Se aumentó la temperatura a 75°C y se mantuvo durante 30 minutos. Luego se añadió la carga de monómero de siembra en el matraz y se mantuvo a 75°C durante otros 10 minutos. Entonces se añadió la carga de iniciador de siembra y se aumentó la temperatura a 90°C durante 30 minutos, tiempo durante el cual se formó una dispersión acuosa de copolímero de siembra, probablemente con algún enlace de las partes procedentes de la goma vegetal.

La carga de monómero acrílico junto con la carga de iniciador principal se añadieron gota a gota durante un período de dos horas al copolímero de siembra, mientras se mantenía la temperatura a 90°C. Durante este tiempo, una dispersión acuosa de copolímero sembrado de metacrilato de metilo y acrilato de 2-etilhexilo se formó con el enlace de las partes procedentes de la goma vegetal. A la finalización de la adición de los monómeros acrílicos, se añadió la carga de iniciador de limpieza y se mantuvo la temperatura a 90°C durante 30 minutos más, después de lo cual se dejó enfriar la dispersión hasta 37°C. Entonces se añadió la solución de biocidas.

La dispersión comprendía un copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de 2-etilhexilo/acetato de vinilo/versatato de vinilo, con un contenido en sólidos del 46,0% en peso.

45 Ejemplo Comparativo A de *Polímero Ligante No Modificado*

Se elaboró una dispersión acuosa de un polímero ligante no modificado utilizando los ingredientes relacionados a continuación según el proceso siguiente.

	<u>Carga acuosa</u>	<u>Peso en g</u>
	Agua	499,93
55	Blanose 7L2C	3,32
	Disponil A1580	2,58
	Bicarbonato de sodio	1,01
60	Cloruro de sodio (puro y secado al vacío)	<u>1,22</u>
		517,13

Se añadieron mientras se agitaban los componentes de la carga acuosa en un reactor de fondo redondo. La temperatura del contenido se elevó a 75°C. Durante este período de calentamiento, se preparó en un recipiente individual una mezcla de alimentación de monómeros.

ES 2 294 425 T3

<u>Mezcla de alimentación de monómeros</u>	<u>Peso en g</u>
Metacrilato de metilo	302,74
5 Ácido acrílico (glacial)	6,00
Disponil A1580	23,81
Perlankrol ESD60	3,61
10 Acrilato de 2-etilhexilo	<u>290,76</u>
	626,92

15 Se retiró del recipiente una cantidad de 31,35 g de esta mezcla y se añadió al reactor. La temperatura del contenido del reactor se mantuvo a 75°C durante 10 minutos más, tiempo durante el cual se elaboró una solución iniciadora compuesta de 1,87 g de persulfato de amonio en 41,16 g de agua. Se retiraron 9,73 g de la solución iniciadora y se añadieron al reactor. Después de 10 minutos, se formó el polímero de siembra y se elevó la temperatura durante 30 minutos a 90°C. La mezcla restante de alimentación de monómeros de 595,97 g se añadió al reactor durante dos horas, tiempo durante el cual se añadieron también 28,01 g de la solución iniciadora. Al final de este período, la solución iniciadora restante de 5,29 g se añadió al reactor y se mantuvo a 90°C durante otra hora para asegurarse de la completa polimerización de los monómeros. Se añadió al reactor un enjuague de 15,38 g de agua, seguido de 6,64 g de una solución biocida compuesta de 1,80 g de Rocima V189 en 4,80 g de agua.

25 El contenido en sólidos era del 52,5% en peso.

Ejemplo 2, Ejemplo Comparativo B y Ejemplo 3

Preparación y Pruebas de Pinturas Acrílicas Mate

30 Ejemplo 2

35 Se preparó una pasta base como sigue. Se añadió una carga inicial de 187,8 g de agua a un recipiente dispersor de 1 litro, seguido de 20,2 g de Orotan 731 y 1,5 g de Dispelair CF246. Se agitó la mezcla durante 5-6 minutos a aproximadamente 1.000 r.p.m. utilizando un dispersor de alta velocidad provisto de una cuchilla Cowles de 7 cm. Se pesaron 121,2 g de Microdol H200, 101,3 g de Caolín Supreme y 131,4 g de Tioxide TR92 en un recipiente individual y luego se añadieron al recipiente de 1 litro. Se añadieron otros 131,4 g de Tioxide TR92 al recipiente dispersor. Se aumentó progresivamente la velocidad del dispersor hasta 2.000 r.p.m. y se mantuvo a esta velocidad durante otros 5 a 10 minutos, durante los cuales el pigmento y el extensor empezaron a dispersarse. Se añadieron otros 70,8 g de agua, seguido de 1,5 g de Natrosol Plus Grade, este último añadido cuidadosamente en la parte superior del vórtice formado en la pasta base mediante agitación. A medida que la dispersión continuaba, la viscosidad de la pasta base se elevaba y la velocidad del dispersor se incrementó a aproximadamente 3.000 r.p.m. con el fin de mantener una buena circulación de la pasta base, tal como lo evidenció un vórtice que se extendía aproximadamente hasta la mitad de la mezcla, después de la adición del Natrosol Plus Grade la pasta base se dispersó durante un total de 25 minutos después de los cuales se añadieron 0,2 g de Rocima V189.

Elaboración de la pintura

50 A los 729,0 g de la pasta base se añadieron 3,8 g de agua y se agitó a aproximadamente 600 r.p.m. utilizando un agitador de paletas. Mientras se agitaba la pasta base diluida, se añadieron también 220,9 g de la dispersión acuosa del polímero ligante modificado fabricado según el Ejemplo 1, seguido de 0,4 g de una solución de amoníaco, finalmente se elevó la velocidad del agitador a 900 r.p.m. y se añadieron los espesantes, que comprendían 11,5 g de Acrysol SCT-275 y 4,8 g de Aquafloflow NHS300. La pintura resultante se agitó durante aproximadamente 5 a 10 minutos después de la adición de los espesantes y se dejó reposar durante 16 horas a temperatura ambiente.

55 La composición de pintura líquida estaba sustancialmente libre de disolventes coalescentes.

El PVC(total) era del 58,2% y el PVC(TiO₂) era del 25,8%. El coeficiente de contraste se estableció en el 98,1%.

60 Se sometió a prueba la resistencia al fregado de la pintura sólida seca de acuerdo con el Estándar Británico 7719 de 1994 y perdió 0,77 mg de pintura por cm² (aprobado).

Ejemplo Comparativo B

65 Se fabricó una pasta base de acuerdo con el Ejemplo 2, excepto que los 28,3 g de carga inicial de agua fueron sustituidos por una mezcla de disolventes compuesta por 8,1 g de alcohol bencílico y 20,2 de Texanol.

ES 2 294 425 T3

A los 729,0 g de pasta base se añadieron 10,9 g de agua y se agitó a aproximadamente 600 r.p.m. utilizando un agitador de paletas. Se añadieron mientras se agitaba 192,7 g de la dispersión acuosa elaborada de acuerdo con el Ejemplo Comparativo A de Resina. Las demás adiciones y condiciones fueron idénticas a las del Ejemplo 2.

- 5 La composición de pintura líquida contenía un 3% en peso de disolventes coalescentes. El PVC(total) era del 58,2% y el PVC(TiO₂) era del 25,8%. El coeficiente de contraste era del 94,1%.

Se sometió a prueba la resistencia al fregado de la pintura sólida seca de acuerdo con el Estándar Británico 7719 de 1994 y perdió 0,76 mg de pintura por cm² (aprobado).

10

Ejemplo 3

- 15 Se fabricó una pintura utilizando los ingredientes y según el método del Ejemplo 2, excepto que la cantidad de pigmento Tioxide TR92 se redujo para conseguir un PVC(total) del 55,2% y un PVC(TiO₂) del 20,9%. El coeficiente de contraste se midió en un 94,5%. Esto es comparable con el coeficiente de contraste del Ejemplo Comparativo B, que utilizó un PVC(TiO₂) notablemente más alto del 25,8%, lo que demostró una utilización más eficaz del pigmento de dióxido de titanio.

- 20 Se sometió a prueba la resistencia al fregado de la pintura sólida seca de acuerdo con el Estándar Británico 7719 de 1994 y perdió 0,74 mg de pintura por cm² (aprobado).

Ejemplo 4

- 25 Se obtuvo una dispersión acuosa de un polímero ligante modificado con goma de fibra de maíz utilizando los ingredientes enumerados a continuación y según el procedimiento del Ejemplo 1. Este polímero ligante difiere del Ejemplo 1 en que la siembra se basa en monómeros acrílicos.

30	<u>Carga de Goma Vegetal</u>	<u>Peso en g</u>
	Agua	522,03
	Goma de Fibra de Maíz	12,13
35	Bicarbonato de sodio	1,23
	Cloruro de sodio (puro y secado al vacío)	1,05
	Rhodacal A246L	<u>1,07</u>
40		537,51

45	<u>Carga de Monómeros de Siembra</u>	<u>Peso en g</u>
	Metacrilato de metilo	12,91
	Acrilato de 2-etilhexilo	<u>12,37</u>
50		25,28

55	<u>Carga de Iniciador de Siembra</u>	<u>Peso en g</u>
	Persulfato de amonio	0,73
	Agua	<u>15,90</u>
60		16,63

65

ES 2 294 425 T3

	<u>Carga de Monómero Acrílico</u>	<u>Peso en g</u>
	Ácido acético	4,30
5	Metacrilato de metilo	234,61
	“Disponil” A 1580	19,31
	“Perlankrol” ESD60	2,93
10	Acrilato de 2-etilhexilo	<u>224,89</u>
		486,04
15	 <u>Carga de Iniciador Principal</u>	 <u>Peso en g</u>
	Persulfato de amonio	0,71
20	Agua	<u>15,59</u>
		16,30
25	 <u>Carga de Iniciador de Limpieza</u>	 <u>Peso en g</u>
	Persulfato de Amonio	0,16
30	Agua	<u>16,76</u>
		16,92
35	 <u>Solución de Biocida</u>	 <u>Peso en g</u>
	Rocima V189	1,54
40	Agua	<u>4,09</u>
		5,63

El contenido en sólidos de la dispersión acuosa era del 45,6% en peso.

45 Ejemplo 5

Se fabricó una pintura utilizando los ingredientes y el proceso del Ejemplo 2, excepto que el polímero ligante modificado del Ejemplo 4 sustituyó el del Ejemplo 1, con respecto a un peso de sólidos en base al peso, y el PVC (total) así como el PVC(TiO₂) del Ejemplo 5 son ligeramente más altos que en el Ejemplo 2, tal como se indica a continuación.

La composición de pintura líquida estaba sustancialmente libre de disolventes coalescentes.

El PVC(total) era del 60,5% y el PVC(TiO₂) era del 27,4%. El coeficiente de contraste era del 95,9%.

55 Se sometió a prueba la resistencia al fregado de la pintura sólida seca de acuerdo con el Estándar Británico 7719 de 1994 y perdió 1,72 mg de pintura por cm² (aprobado).

Ejemplo Comparativo C

60 Se fabricó una pintura utilizando el Ejemplo Comparativo A de Resina no Modificada. Todos los demás ingredientes y cantidades eran los mismos que para el Ejemplo B, excepto que el PVC(total) así como el PVC(TiO₂) del Ejemplo C eran ligeramente más altos que en el Ejemplo B, tal como se indica a continuación.

65 La composición de pintura líquida contenía un 3% de disolventes coalescentes.

El PVC(total) era del 60,2% y el PVC(TiO₂) era del 27,2%. El coeficiente de contraste era del 91,7%.

ES 2 294 425 T3

Se sometió a prueba la resistencia al fregado de la pintura sólida seca de acuerdo con el Estándar Británico 7719 de 1994 y perdió 0,72 mg de pintura por cm² (aprobado).

Ejemplo 6

5

Se obtuvo una dispersión acuosa de un polímero ligante modificado con goma arábiga utilizando los ingredientes enumerados a continuación y según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

	<u>Carga de Goma Vegetal</u>	<u>Peso en g</u>
10	Agua	669,35
	Goma Arábiga	12,13
15	Bicarbonato de sodio	1,23
	Cloruro de sodio (puro y secado al vacío)	1,05
	Rhodacal A246L	<u>1,07</u>
20		683,60

	<u>Carga de Monómeros de Siembra</u>	<u>Peso en g</u>
25	Acetato de vinilo	25,03
	Empimin OT 75	<u>0,25</u>
30		25,28

	<u>Carga de Iniciador de Siembra</u>	<u>Peso en g</u>
35	Persulfato de amonio	0,73
	Agua	<u>15,90</u>
40		16,63

	<u>Carga de Monómero Acrílico</u>	<u>Peso en g</u>
45	Metacrilato de metilo	234,61
	"Disponil" A 1580	19,31
	"Perlankrol" ESD60	2,93
50	Acrilato de 2-etilhexilo	<u>224,89</u>
		481,74

	<u>Carga de Iniciador Principal</u>	<u>Peso en g</u>
55	Persulfato de amonio	0,87
	Agua	<u>19,23</u>
60		20,10

65

ES 2 294 425 T3

	<u>Enjuague del reactor</u>	<u>Peso en g</u>
	<u>(sustituye la Carga de Iniciador de Limpieza)</u>	
5	Agua	13,12
	<u>Solución de Biocida</u>	<u>Peso en g</u>
10	Rocima V189	1,54
	Agua	<u>4,09</u>
15		5,63

El contenido en sólidos de la dispersión acuosa era del 42,9% en peso.

Ejemplo 7

20 Se fabricó una pintura utilizando los ingredientes y el proceso del Ejemplo 2, excepto que el polímero ligante modificado del Ejemplo 6 sustituyó el del Ejemplo 1, con respecto al peso de sólidos en base al peso, y que el PVC (total) así como el PVC(TiO₂) del Ejemplo 7 eran ligeramente más altos que en el Ejemplo 2, tal como se indica a continuación.

25 La composición de pintura líquida estaba sustancialmente libre de disolventes coalescentes.

El PVC(total) era del 59,6% y el PVC(TiO₂) era del 26,4%. El coeficiente de contraste era del 96,3%.

30 Se sometió a prueba la resistencia al fregado de la pintura sólida seca de acuerdo con el Estándar Británico 7719 de 1994 y perdió 1,78 mg/cm² (aprobado).

Ejemplo 8

35 Se fabricó una dispersión acuosa de un polímero ligante modificado con Arabana utilizando el mismo procedimiento e ingredientes que en el Ejemplo 6, salvo que la carga de Goma Vegetal contenía 605,55 g de agua, 24,24 g de Arabana, 1,07 g de Rhodocol A246L y 1,05 g de cloruro de sodio puro secado al vacío. El contenido en sólidos de la dispersión era del 44,2% en peso.

Ejemplo 9

Se fabricó una pintura utilizando los ingredientes y el proceso del Ejemplo 2, excepto que el polímero ligante modificado del Ejemplo 8 sustituyó el del Ejemplo 1, con respecto al peso de sólidos en base al peso.

45 La composición de pintura líquida contenía un 0,8% de disolventes coalescentes.

El PVC(total) era del 59,0% y el PVC(TiO₂) era del 26,7%. El coeficiente de contraste era del 95,8%.

50 Se sometió a prueba la resistencia al fregado de la pintura sólida seca de acuerdo con el Estándar Británico 7719 de 1994 y perdió 1,38 mg de pintura por cm² (aprueba).

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Composición de revestimiento ornamental que comprende un polímero ligante filmógeno **caracterizada** porque el polímero ligante está modificado por la presencia de una mezcla que incluye proteína y polisacárido **caracterizada** porque la mezcla se une o se encuentra en mezcla íntima con el polímero ligante y **caracterizada** porque la mezcla contiene menos del 2% en peso de almidón.

10 2. Composición de revestimiento ornamental según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la mezcla está unida covalentemente al polímero ligante.

3. Composición de revestimiento ornamental según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizada** porque la mezcla comprende un aducto de proteína unida al polisacárido.

15 4. Composición de revestimiento ornamental según la reivindicación 3, **caracterizada** porque el aducto es un proteo-xilano.

5. Composición de revestimiento ornamental según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la mezcla contiene del 2 al 15% en peso de proteína.

20 6. Composición de revestimiento ornamental según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la mezcla de proteína y polisacárido se obtiene a partir de fibra vegetal.

25 7. Composición de revestimiento ornamental según la reivindicación 6, **caracterizada** porque la mezcla de proteína y polisacárido se obtiene mediante los pasos que comprenden:

a) molienda en húmedo o seco de la fibra de maíz para extraer el almidón,

30 b) mezcla en forma de suspensión espesa de la fibra con agua a aproximadamente un 7% en peso de sólidos y calentamiento, preferentemente a 90°C y

c) tratamiento de la fibra con aproximadamente un 1% en peso calculado con respecto a los sólidos de fibra, de una enzima alfa-amilasa térmicamente estable durante al menos una hora,

35 d) filtrado de la fibra a través de una criba o un decantador horizontal para deshacerse del almidón solubilizado y enjuague con agua para obtener la fibra desalmidonada, o

e) mezclado en forma de suspensión espesa de la fibra con agua y cocción en un cocedor continuo, donde se expone al vapor durante unos segundos solubilizando así el almidón,

40 f) enjuague de la fibra con agua y filtración utilizando una serie de cribas o un decantador horizontal para obtener la fibra desalmidonada y luego

45 g) de nuevo mezclado en forma de suspensión espesa de la fibra desalmidonada con agua e incremento del pH a 11,5 con hidróxido de sodio o hidróxido de calcio,

h) aumento de la temperatura a 95°C y adición de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno (33%) a aproximadamente un 10% en peso calculado con respecto a los sólidos de la fibra desalmidonada,

50 i) mantenimiento de la temperatura de la suspensión espesa a 95°C durante una hora aproximadamente y filtración a pH elevado a través de un decantador horizontal para eliminar el residuo de fibra de maíz,

55 j) reducción del pH del líquido alcalino que contiene la goma de fibra de maíz a 4,5 aproximadamente utilizando ácido clorhídrico, para formar un precipitado y filtración mediante un tambor de vacío revestido de tierra diatomea, resultando en una solución que comprende goma de fibra de maíz.

8. Composición de revestimiento ornamental según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la mezcla de proteína y polisacárido se obtiene mediante la extracción de la fibra de al menos una de las plantas del grupo compuesto por maíz, trigo, avena, cebada, arroz, remolacha y acacia.

60 9. Composición de revestimiento ornamental según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el polímero ligante y la mezcla que incluye la proteína y el polisacárido forman partículas que tienen una estructura núcleo-envoltura.

65 10. Composición de revestimiento ornamental según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la composición también comprende dióxido de titanio rutilo.

ES 2 294 425 T3

11. Polímero ligante filmógeno adecuado para su utilización en una composición de revestimiento ornamental, **caracterizado** porque el polímero se elige de entre el grupo compuesto por:

- a) polímeros acrílicos de alquil ésteres de ácidos carboxílicos insaturados
- b) polímeros vinílicos de monovinil ésteres
- c) estirénicos

caracterizado porque

- d) el polímero ligante está modificado por la presencia de una mezcla que incluye proteína y polisacárido
- e) la mezcla se une o se encuentra en mezcla íntima con el polímero ligante y
- f) la mezcla contiene menos del 2% en peso de almidón.

12. Utilización a temperatura ambiente de una composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el revestimiento de superficies asociadas a los edificios o en el revestimiento de muebles o accesorios que se encuentran dentro o alrededor de los edificios.