



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 323 452**

51 Int. Cl.:
C09D 151/04 (2006.01)
C09D 151/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02762578 .9**
96 Fecha de presentación : **26.09.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1448734**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.08.2004**

54 Título: **Composiciones de revestimiento acuosas.**

30 Prioridad: **10.10.2001 GB 0124280**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.07.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.07.2009

73 Titular/es: **DSM IP Assets B.V.**
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL

72 Inventor/es: **Satgurunathan, Rajasingham;**
Bouman, Jan y
Gould, Alan, Jack

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

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

Composiciones de revestimiento acuosas.

5 La presente invención se refiere a una composición de revestimiento acuosa que contiene pigmentos, que proporciona un revestimiento pigmentado de elevado valor de elasticidad y buenas propiedades de bloqueo, y comprende una cierta mezcla de un polímero de múltiples etapas sembrado y un polímero que no forma películas.

10 En la técnica se conocen composiciones poliméricas acuosas que proporcionan revestimientos que tienen buena resistencia al bloqueo (es decir, la resistencia de las superficies revestidas a no pegarse juntas cuando se apilan o se ponen en contacto entre sí a presión). Esto se puede lograr, por ejemplo, empleando composiciones de polímeros “duros” (es decir, elevada Tg). Sin embargo, a menudo esto requiere cantidades excesivas de disolvente coalescente para obtener revestimientos de películas a temperatura ambiente. Además, tales revestimientos son a menudo insatisfactorios debido a que el revestimiento de la película polimérica puede poseer poca flexibilidad (es decir, elasticidad) sobre sustratos tales como madera, que no son estables dimensionalmente.

20 Un enfoque más sofisticado conocido es emplear en composiciones acuosas sistemas poliméricos diseñados morfológicamente, por ejemplo una mezcla de polímeros duros (es decir, elevada Tg) y blandos (es decir, baja Tg), o una combinación de múltiples etapas de polímeros duros y blandos, es decir, formada mediante un procedimiento de polimerización secuencial. En tales sistemas se puede lograr una buena resistencia al bloqueo y elasticidad en revestimientos transparentes, pero, cuando se usan para la provisión de revestimientos pigmentados, la elasticidad del revestimiento se ve comprometida a expensas de las buenas propiedades de bloqueo. Esto es debido a la presencia de las partículas del pigmento, por ejemplo dióxido de titanio, necesarias para lograr un poder de ocultamiento en el revestimiento.

25 Un enfoque adicional para lograr, entre otros, buena resistencia al bloqueo se describe en el documento EP-A-612805, en el que se combina un látex polimérico de partículas duras, que no forma películas, con un látex polimérico de múltiples etapas, de fases de polímeros blandos y polímeros duros. Sin embargo, aquí también se puede producir una gran pérdida de elasticidad cuando se usa para revestimientos pigmentados - comportándose la presencia de partículas duras como partículas de pigmento adicionales en lo que se refiere a la pérdida de flexibilidad dentro del intervalo deseado de concentración en volumen de pigmento (PVC) del revestimiento.

30 Ahora se han descubierto ciertas composiciones acuosas que contienen pigmentos que logran una buena resistencia al bloqueo combinada con buena elasticidad en revestimientos pigmentados obtenidos de ellas. Aquellas comprenden una mezcla de un látex de un sistema polimérico secuencial de fases de polímero duro y de polímero blando preparado en presencia de un polímero de siembra de ciertas propiedades de Tg, y un látex de polímero duro que no forma películas. Aunque el documento EP-A-612805 ciertamente describe en su descripción que se prefiere usar una polimerización sembrada para la preparación de los sistemas poliméricos de múltiples fases del mismo, esto es con el fin de obtener un tamaño de partículas más uniforme en comparación con la polimerización no sembrada, en lugar de una mejora en las propiedades del producto, y de hecho no hay ningún uso de tal característica en ninguno de los muchos ejemplos trabajados de la publicación, y en particular no se usa en el ejemplo trabajado para una composición de pintura que contiene pigmento. Además, la naturaleza de la siembra no se amplía, y las propiedades particulares esenciales en la presente invención para lograr tanto un buen bloqueo como una buena elasticidad no se describen ni están implicadas.

45 Según la presente invención, se proporciona una composición acuosa de revestimiento que contiene pigmentos, que proporciona un revestimiento pigmentado que tiene una concentración en volumen de pigmento (PVC) en el intervalo de 15 a 35% y un valor de elasticidad de al menos 30%;

50 en la que dicha composición de revestimiento acuosa comprende:

55 un(os) látex o látices de polímero(s) de múltiples etapas sembrado(s) (A), mezclado(s) con un(os) látex o látices de polímero(s) que no forma(n) película(s) (B), correspondiendo la cantidad de (A) en la mezcla a 75 a 98% en peso del(de los) polímero(s) de múltiples etapas de (A), basada en el peso total de los polímeros de (A) y (B), y correspondiendo la cantidad de (B) en la mezcla a 2 a 25% en peso del(de los) polímero(s) de (B), basada en el peso total de los polímeros de (A) y (B);

y en la que, con respecto a dicho(s) látex o látices de polímero(s) de múltiples etapas sembrado(s) (A):

- 60 (a) el(los) polímero(s) de múltiples etapas del(de los) mismo(s) comprende(n) 50 a 90% en peso de al menos una fase de polímero blando que tiene una $T_g \leq 25^\circ\text{C}$, y 10 a 50% en peso de al menos una fase de polímero duro que tiene una $T_g \geq 30^\circ\text{C}$;
- 65 (b) el látex o látices de polímero(s) de múltiples etapas se ha(n) preparado en presencia de un(os) látex o látices de polímero(s) de siembra, correspondiendo la cantidad de dicho(s) látex o látices de polímero(s) de siembra a 1 a 20% en peso del(de los) polímero(s) de siembra del látex o látices, basado en el peso del(de los) polímero(s) de múltiples etapas; y

ES 2 323 452 T3

- (c) teniendo el(los) polímero(s) de siembra una Tg que es al menos 10°C (preferiblemente al menos 20°C) menor que la Tg de la(s) fase(s) de polímero duro del(de los) polímero(s) de múltiples etapas.

Se proporciona además según la invención un revestimiento pigmentado derivado de una composición de revestimiento acuosa como se define anteriormente.

Se proporciona además según la invención un método para revestir un sustrato, que comprende aplicar una composición de revestimiento acuosa como se define anteriormente a un sustrato, y provocar o permitir que se elimine el medio portador acuoso de la composición.

Se proporciona además según la invención un sustrato revestido que se ha preparado aplicando a un sustrato una composición acuosa como se define anteriormente, y provocando o permitiendo que se elimine el medio portador acuoso de la composición.

Se proporciona además un método para obtener una composición de revestimiento acuosa que contiene pigmentos, que comprende:

- (1) formar un(os) látex o látices de polímero(s) de múltiples etapas sembrado(s) (A) llevando a cabo una(s) polimerización(polimerizaciones) de emulsiones de polímeros de múltiples etapas en presencia de un(os) látex o látices de polímero(s) de siembra, en el que:

(i) el(los) polímero(s) de múltiples etapas de (A) comprende(n) 50 a 90% en peso de al menos una fase de polímero blando que tiene una $T_g \leq 25^\circ\text{C}$, y 10 a 50% en peso de al menos una fase de polímero duro que tiene una $T_g \geq 30^\circ\text{C}$;

(ii) el(los) polímero(s) de siembra de (A) tiene(n) una Tg que es al menos 10°C (preferiblemente al menos 20°C) menor que la Tg de la al menos una fase de polímero duro del(de los) polímero(s) de múltiples etapas;

(iii) el látex o látices de polímero(s) de múltiples etapas se forma(n) en presencia de 1 a 20% en peso del(de los) polímero(s) de siembra, basado en el peso del(de los) polímero(s) de múltiples etapas;

- (2) mezclar dicho(s) látex o látices de polímero(s) de múltiples etapas sembrado(s) (A) con un (unos) látex o látices de polímero(s) que no forma(n) película(s) (B), correspondiendo la cantidad de (A) en la mezcla a 75 a 98% en peso del(de los) polímero(s) de múltiples etapas de (A), basada en el peso total de los polímeros de (A) y (B), y correspondiendo la cantidad de (B) en la mezcla a 2 a 25% en peso del(de los) polímero(s) de (B), basada en el peso total de los polímeros de (A) y (B);

- (3) formular dicho(s) látex o látices de polímero(s) de múltiples etapas sembrado(s) (A) y dicho(s) látex o látices de polímero(s) que no forma(n) película(s) (B), mezclados juntos, con un pigmento en partículas en una cantidad para proporcionar una concentración en volumen de pigmento (PVC) en un revestimiento pigmentado formado a partir de la composición de revestimiento en el intervalo de 15 a 35%;

y en el que además un revestimiento pigmentado formado a partir de la composición de revestimiento tiene un valor de elasticidad de al menos 30%.

(Se entenderá que la formulación del(de los) polímero(s) de múltiples etapas, del(de los) polímero(s) que no forma(n) película(s) y del pigmento se podría realizar, si se desea, en una sola etapa).

Se prefiere que la Tg del(de los) polímero(s) de siembra sea al menos 10°C (preferiblemente al menos 20°C) mayor que la Tg de la(s) fase(s) de polímero blando del(de los) polímero(s) de múltiples etapas.

En una realización particularmente preferida de la invención, el(los) polímero(s) de múltiples etapas tiene(n) grupos funcionales amínicos que son útiles por ejemplo para proporcionar una mejor adhesión al sustrato de un revestimiento resultante. Aquellos se incorporan preferiblemente obteniendo un(os) polímero(s) de múltiples etapas precursor(es) funcionalizado(s) con carboxilo (es decir, las fases de polímeros blandos y/o duros que tienen grupos carboxilo introducidos empleando un(os) monómero(s) funcionalizado(s) con ácidos etilénicamente insaturados, tales como ácido acrílico o ácido metacrílico, en su preparación), y convirtiendo posteriormente al menos una proporción de estos grupos carboxilo en grupos amino (como parte de grupos de aminoésteres) mediante reacción con una alquilenimina, tal como etilenimina o propilenimina. Tal reacción es bien conocida en la técnica, siendo conocida como una reacción de iminación.

Por látex de polímero se quiere decir aquí una emulsión del polímero del mismo en un medio portador líquido cuyo componente principal es el agua (al menos 50% en peso, más habitualmente al menos 90% en peso del medio portador). Las partículas dispersadas de la emulsión del polímero (es decir, el látex) tienen normalmente un tamaño coloidal.

ES 2 323 452 T3

La Tg de un polímero significa aquí la temperatura de transición vítrea, y es bien conocida por ser la temperatura a la que el polímero cambia de estado vítreo, frágil, a un estado cauchoide. Los valores de Tg de los polímeros se pueden determinar experimentalmente usando técnicas tales como calorimetría diferencial de barrido DSC, o se pueden calcular usando la ecuación de Fox bien conocida.

Un polímero que tiene una $T_g \leq 25^\circ\text{C}$ se denomina aquí por conveniencia polímero “blando”, mientras que un polímero que tiene una $T_g \geq 30^\circ\text{C}$ se denomina aquí por conveniencia polímero “duro”.

Mediante un polímero de múltiples etapas se quiere decir aquí un sistema polimérico que se ha formado mediante un procedimiento de polimerización en emulsión de múltiples etapas, en el que se preparan dos o más látices poliméricos mediante la polimerización en emulsión acuosa secuencial de dos o más mezclas monoméricas distintas. De este modo, en su forma más simple (y preferida), primero se forma un primer látex de polímero (mediante polimerización en emulsión), que podría ser por ejemplo blando o duro como se define en la invención, y después se forma un segundo látex de polímero mediante polimerización en emulsión en presencia del primer látex de polímero; el segundo polímero podría ser blando si el primer polímero es duro, o podría ser duro si el primer polímero es blando. Diseños de polímeros de múltiples etapas más complejos incluyen aquellos con dos o más látices de polímeros blandos y/o dos o más látices de polímeros duros, llevándose a cabo las polimerizaciones en cualquier orden.

En la formación de un polímero de múltiples etapas sembrado, la polimerización en emulsión para formar la primera fase de polímero formada se lleva a cabo en presencia de un(os) látex o látices de polímero(s) de siembra, obteniéndose también preferiblemente este (estos) último(s) usando un procedimiento de polimerización en emulsión. También es posible (pero menos preferido) añadir posteriormente el látex de polímero de siembra cuando se comienza la segunda o subsiguiente(s) polimerización (polimerizaciones) del procedimiento de polimerización de múltiples etapas. El látex de polímero de siembra se puede preformar, es decir, formar separadamente, y se puede añadir a la vasija a usar para el procedimiento de polimerización secuencial, o se puede formar *in situ* antes de la preparación del polímero de múltiples etapas, es decir, se puede obtener en la misma vasija que se va a usar para el procedimiento de polimerización secuencial.

Se entenderá que puede estar presente en la mezcla (como (A)) con el(los) látex o látices de polímero(s) que no forma(n) película(s) (por ejemplo, 2 o más) más de un látex de polímero de múltiples etapas sembrado, pero en algunos casos, por facilidad de descripción, se describe el uso de uno solo.

El(los) látex o látices de polímero(s) que no forma(n) película(s) de la invención se obtiene(n) habitualmente también mediante un procedimiento de polimerización en emulsión. Por “látex de polímero que no forma película” se quiere decir aquí que el látex no formará una película a temperatura ambiente o por debajo de ella, o, en otras palabras, sólo formará una película a temperaturas por encima de la temperatura ambiente. Para los fines de esta memoria descriptiva, la temperatura ambiente se toma en el intervalo de 15°C a 30°C . El(los) látex o látices de polímero(s) que no forma(n) película(s) es normalmente un único látex de polímero, pero también podría ser un látex de polímero de múltiples etapas, incluyendo por ejemplo un látex de polímero de múltiples etapas soportado en oligómeros (es decir, formándose un polímero de mayor peso molecular en presencia de un oligómero, o viceversa).

Nuevamente, se entenderá que en la mezcla podrían estar presentes (como (B)) dos o más látices de polímeros que no forman películas, pero, por conveniencia, en algunos casos sólo se describe el uso de uno. Lo mismo se aplica al látex de polímero de siembra (pueden ser 2 o más, pero en algunos casos sólo se describe uno por conveniencia).

(En aras de la claridad, las letras (s) o es al final de un término (según sea apropiado) significa que el término incluye el plural así como el singular; por ejemplo, polímero(s) significa polímero o polímeros, y látex o látices significa látex o látices).

En la mezcla del(de los) látex o látices de polímero(s) de múltiples etapas sembrado(s) (A) y el(los) látex o látices de polímero(s) que no forma(n) película(s) (B), la cantidad de (A) en la mezcla corresponde a 75 a 98% en peso de un material polimérico sólido de (A) (incluyendo el(los) polímero(s) procedente(s) de la siembra), basada en el peso de los sólidos poliméricos totales de (A) y (B) (incluyendo el(los) polímero(s) de siembra en (A)), más preferiblemente 80 a 98% en peso, y particularmente 90 a 98% en peso. Igualmente, la cantidad de (B) en la mezcla corresponde a 2 a 25% en peso del(de los) polímero(s) sólido(s) de (B), basada en el peso total de los polímeros de (A) y (B) (incluyendo el(los) polímero(s) de siembra en (A)), más preferiblemente 2 a 20% en peso, y particularmente 2 a 10% en peso.

El contenido de sólidos poliméricos del(de los) látex o látices de múltiples etapas sembrado(s) (A) está preferiblemente en el intervalo de 20 a 65% en peso, más preferiblemente 35 a 50% en peso.

El(los) látex o látices de polímero(s) de múltiples etapas (A) (o un(os) precursor(es) del(de los) mismo(s), si se lleva a cabo subsiguientemente la iminación - véase anteriormente) se forma(n) en presencia de un(os) látex o látices de polímero(s) de siembra, correspondiendo la cantidad del(de los) látex o látices de siembra a 1 a 20% en peso del(de los) polímero(s) de siembra (sólido) del(de los) látex o látices de siembra, basada en el peso del(de los) polímero(s) de múltiples etapas (sólido), más preferiblemente 1 a 15% en peso, aún más preferiblemente 1 a 10% en peso, y particularmente 1 a 6% en peso. El contenido de sólidos poliméricos del(de los) látex o látices de polímero(s) de siembra está preferiblemente en el intervalo de 10 a 40% en peso, más preferiblemente 20 a 30% en peso. (Nota: la

ES 2 323 452 T3

referencia a peso de polímero de múltiples etapas se refiere al sistema polimérico final, es decir, tras la iminación si se emplea ésta).

El(los) polímero(s) de múltiples etapas de (A) comprende(n) 50 a 90% en peso de al menos una fase de polímero blando que tiene $T_g \leq 25^\circ\text{C}$, más preferiblemente 60 a 90% en peso, y particularmente 70 a 90% en peso, y 10 a 50% en peso de al menos una fase de polímero duro que tiene $T_g \geq 30^\circ\text{C}$, más preferiblemente 10 a 40% en peso, y particularmente 10 a 30% en peso. El(los) polímero(s) blando(s) se puede(n) formar primero en el procedimiento de polimerización secuencial, o el(los) polímero(s) duro(s) se puede(n) formar en primer lugar. Cuando se usa más de un polímero blando y/o más de un polímero duro, se puede usar cualquier orden practicable de polimerización para formar las fases poliméricas.

La T_g de la (o de cada) fase de polímero blando del(de los) polímero(s) de múltiples etapas es $\leq 25^\circ\text{C}$, más preferiblemente $\leq 20^\circ\text{C}$, y particularmente $\leq 10^\circ\text{C}$. Los intervalos preferidos para la T_g del polímero blando son -60 a 25°C , más preferido -50 a 20°C , y particularmente -25 a 10°C . La T_g de la (o de cada) fase de polímero duro del(de los) polímero(s) de múltiples etapas es $\geq 30^\circ\text{C}$, más preferiblemente $\geq 40^\circ\text{C}$, y particularmente $\geq 60^\circ\text{C}$. Los intervalos preferidos para la T_g del polímero duro son 30 a 140°C , más preferido 40 a 110°C , y particularmente 70 a 110°C .

La T_g del(de los) polímero(s) de siembra del (de los) látex o látices de polímero(s) de siembra debe ser al menos 10°C menor que la(o cada una de las) T_g de la(s) fase(s) de polímero(s) duro(s) del(de los) polímero(s) de múltiples etapas, preferiblemente al menos 20°C menor. Preferiblemente, la T_g del(de los) polímero(s) de siembra es al menos 10°C mayor que la T_g de la(s) fase(s) de polímero(s) blando(s) del(de los) polímero(s) de múltiples etapas, preferiblemente al menos 20°C mayor. Sometido a la conformación con las restricciones anteriores, un intervalo típico para la T_g del polímero de siembra es preferiblemente 20 a 120°C , más preferido 20 a 80°C , y particularmente 20 a 60°C .

La (o cada) T_g del (de los) polímero(s) que no forma(n) película(s) está típicamente en el intervalo de 40 a 140°C , preferiblemente 60 a 120°C , y particularmente 80 a 120°C .

El diámetro medio de partículas del (o de cada) polímero de siembra es preferiblemente ≤ 80 nm, más preferiblemente ≤ 60 nm, y particularmente ≤ 50 nm. Un intervalo típico sería 30 a 60 nm. (Un diámetro o tamaño medio de partículas aquí es aquel según se determina mediante dispersión de luz usando un Malvern Zeta sizer 3000 HSA). El diámetro medio de partículas del (o de cada) polímero de múltiples etapas sembrado es preferiblemente ≤ 250 nm, más preferiblemente ≤ 200 nm, y particularmente ≤ 150 nm. Un intervalo típico sería 90 a 140 nm.

El diámetro medio de partículas del (o de cada) polímero que no forma película es preferiblemente ≤ 100 nm, más preferiblemente ≤ 75 nm, y particularmente ≤ 60 nm. Un intervalo típico sería 30 a 70 nm.

La PVC de un revestimiento pigmentado derivado de la composición acuosa de la invención debería de estar en el intervalo de 15% a 35% , más preferiblemente 15 a 30% , y particularmente 15 a 25% . La PVC (concentración en volumen de pigmento) se define como el porcentaje en volumen que el pigmento ocupa en una película seca obtenida a partir de la composición acuosa.

La elasticidad de un revestimiento pigmentado derivado de la composición de la invención debería de ser al menos 30% , preferiblemente al menos 50% , y particularmente al menos 60% . Un intervalo preferido es de 30 a 130% , más preferido 50 a 120% , y particularmente 60 a 100% . La elasticidad, como se quiere decir aquí, se define mediante un método de ensayo que se describirá más tarde.

El peso molecular medio ponderal M_w del(o de cada) polímero de siembra estará a menudo en el intervalo de 100.000 a 6×10^6 Daltons. El M_w para el(o cada) polímero duro y blando del(de los) polímero(s) de múltiples etapas estará a menudo en el intervalo de 10.000 a 6×10^6 Daltons. (Los pesos moleculares de los polímeros se pueden determinar mediante cromatografía de permeación en gel, calibrada usando como patrón un polímero conocido apropiado).

Se puede mencionar que el(los) polímero(s) de menor peso molecular, a saber, oligómero(s), que tiene(n) habitualmente un M_w de no más de 80.000 Daltons (por ejemplo, un M_w en intervalo de 5.000 a 80.000 Daltons), se puede(n) usar conjuntamente con polímeros de mayores pesos moleculares (por ejemplo, un M_w de al menos 100.000 a 6×10^6 Daltons), a la hora de proporcionar el(los) polímero(s) de múltiples etapas. Por ejemplo, el polímero blando puede ser un oligómero, y el polímero duro puede ser un polímero de mayor peso molecular, o viceversa. Como alternativa, o además, cuando se usan dos o más polímeros blandos, se pueden usar para esto combinaciones de oligómeros/polímeros de mayor peso molecular. La misma opción se aplica cuando se usan 2 o más fases de polímeros duros (es decir, pueden comprender combinaciones de oligómeros/polímeros más elevado). También, como se mencionó anteriormente, el(los) látex o látices de polímero(s) que no forma(n) película(s) puede(n) ser el(ellos) mismo(s) un(os) látex o látices de polímero(s) de múltiples etapas, destinándose esta última expresión a incluir una combinación de oligómeros/polímeros de mayor peso molecular (es decir, un látex de polímero soportado en oligómero).

Todos los polímeros empleados en la invención, aparte de posiblemente el polímero que no forma película, son polímeros vinílicos. (Sin embargo, incluso se prefiere mucho que el polímero que no forma película sea un polímero vinílico, y por conveniencia se tratará aquí sólo en términos de un polímero vinílico. No obstante, el polímero que no forma película podría ser posiblemente otro tipo de polímero, tal como un poliuretano o un polímero híbrido de uretano-acrílico, siendo el uretano en este último opcionalmente un oligómero). Por polímero vinílico se quiere

ES 2 323 452 T3

decir aquí un homo- o copolímero derivado de la polimerización por adición (usando un proceso por radicales libres) de al menos un monómero olefínicamente insaturado. (Por monómero vinílico se quiere decir aquí por lo tanto un monómero olefínicamente insaturado).

5 Algunas veces es útil que al menos uno de los polímeros duros y blandos del polímero de múltiples etapas y del polímero de siembra esté reticulado.

Los ejemplos de monómeros vinílicos que se pueden usar para formar los polímeros duros y blandos del(de los) polímero(s) de múltiples etapas, del(de los) polímero(s) de siembra y del(de los) polímero(s) que no forma(n) película(s) incluyen 1,3-butadieno, isopreno, estireno, α -metilestireno, divinilbenceno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo, ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, laurato de vinilo, y ésteres de vinilo de ácido versático, tales como VeoVa 9 y VeoVa 10 (VeoVa es una marca de Shell), compuestos vinílicos heterocíclicos, ésteres alquílicos de ácidos dicarboxílicos monoolefínicamente insaturados (tales como maleato de di-n-butilo y fumarato de di-n-butilo), y, en particular, ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico de fórmula



en la que R^1 es H o metilo, y R^2 es alquilo opcionalmente sustituido o cicloalquilo de 1 a 20 átomos de carbono (más preferiblemente 1 a 8 átomos de carbono), cuyos ejemplos son acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de n-propilo, metacrilato de n-propilo y (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, y sus análogos modificados como Tone M-100. (Tone es una marca de Union Carbide Corporation). Los ácidos monocarboxílicos y/o dicarboxílicos olefínicamente insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de beta-carboxietilo, ácido fumárico, y ácido itacónico, son otros ejemplos que se pueden usar (y, como se explica anteriormente, una proporción de los grupos carboxílicos unidos a los polímeros, procedentes de tales monómeros funcionalizados con ácidos carboxílicos, se puede iminar subsiguientemente para formar grupos aminoéster, proporcionando así grupos amina que cuelgan de la cadena).

Se prefieren particularmente los polímeros vinílicos obtenidos de un sistema monomérico que comprende al menos 40% en peso de uno o más monómeros de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{CR}^1\text{COOR}^2$ definida anteriormente. Tales polímeros preferidos se definen aquí como polímeros acrílicos. Más preferiblemente, el sistema monomérico contiene al menos 50% en peso de tales monómeros, y particularmente al menos 60% en peso. Los otros monómeros en tales polímeros acrílicos (si se usan) pueden incluir uno o más de los otros monómeros vinílicos mencionados anteriormente, y/o pueden incluir unos diferentes de esos otros monómeros. El estireno es otro monómero útil. Los monómeros de ésteres (met)acrílicos preferidos incluyen metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo y acrilato de 2-etilhexilo.

También son útiles los polímeros vinílicos obtenidos de un sistema monomérico que comprende al menos 50% en peso (preferiblemente al menos 60% en peso) de estireno y uno o más monómeros de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{CR}^1\text{COOR}^2$ definida anteriormente, así como uno o más de los otros monómeros mencionados anteriormente, y/o puede incluir uno o unos diferentes de tales otros monómeros. Tales polímeros vinílicos se denominan habitualmente polímeros de estireno-acrílicos.

Los polímeros vinílicos pueden contener a menudo de forma ventajosa comonómeros que proporcionan una adhesión y/o una funcionalidad de reticulación al revestimiento polimérico resultante. Los ejemplos de estos, algunos de los cuales ya se han mencionado anteriormente, incluyen monómeros acrílicos y metacrílicos que tienen al menos un grupo carboxilo, hidroxilo, epoxi, acetoacetoxi, o amino libre, tal como ácido acrílico y ácido metacrílico (y también sus amidas, ésteres hidroxialquílicos y ésteres aminoalquílicos), acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de t-butilaminoetilo, y metacrilato de dimetilaminoetilo; otros monómeros promotores de la adhesión incluyen compuestos vinílicos heterocíclicos, tales como vinilpirrolidona y vinilimidazol. El polímero vinílico también podría incluir monómeros que proporcionan reticulación *in situ* (o "prerreticulación") en el polímero, es decir, reticulación en el polímero a medida que se forma (en lugar de subsiguientemente después de que se ha formado un revestimiento como lo hacen los monómeros reticulantes mencionados anteriormente); los ejemplos de tales monómeros incluyen metacrilato de alilo, metacrilato de tetraetilenglicol, y divinilbenceno.

Tales monómeros (descritos en el párrafo anterior), cuando se usan, normalmente se usan en una cantidad de 0,1 a 10% en peso, más habitualmente de 0,1 a 5% en peso del peso total de los monómeros usados para la polimerización.

Como se explica anteriormente, en una realización preferida de la invención, la funcionalidad amino se puede incorporar en un polímero de múltiples etapas preparando un(os) polímero(s) vinílico(s) del polímero de múltiples etapas que comprende unidades de un ácido insaturado, tal como ácido acrílico o ácido metacrílico, y convirtiendo subsiguientemente al menos una proporción de los grupos ácido carboxílico en grupos amino (como parte de grupos de aminoéster) mediante una reacción de iminación usando una alquilenimina, tal como etilenimina o propilenimina.

ES 2 323 452 T3

Se apreciará que, aunque los polímeros vinílicos de los polímeros de múltiples etapas, de siembra y que no forman películas se pueden obtener a partir de uno o más de los monómeros vinílicos explicados anteriormente, será necesario seleccionar tanto las cantidades como los tipos de tales monómeros, ya que esto proporcionará las características de Tg deseadas de cualquier polímero vinílico particular.

5

El(los) polímero(s) duro(s) de un polímero de múltiples etapas de la invención puede(n) derivar, por ejemplo, de una composición monomérica que comprende 40 a 100% en peso (más preferiblemente 50 a 78% en peso) de al menos un monómero seleccionado de metacrilato de metilo, estireno, metacrilato de etilo y metacrilato de isobutilo; 0 a 60% en peso (más preferiblemente 20 a 48% en peso), de al menos un monómero seleccionado de acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo; y 0 a 10% en peso (preferiblemente 2 a 6% en peso) de al menos un monómero seleccionado de ácido acrílico, ácido metacrílico, y acrilato de beta-carboxietilo (preferiblemente iminándose al menos una proporción de los grupos ácido carboxilo unidos al polímero, para formar grupos amino).

15 El(los) polímero(s) blando(s) de un polímero de múltiples etapas de la invención puede(n) derivar, por ejemplo, de una composición monomérica que comprende 40 a 100% en peso (preferiblemente 50 a 78% en peso) de al menos un monómero seleccionado de acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de etilo, y acrilato de 2-etilhexilo; 0 a 60% en peso (preferiblemente 20 a 48% en peso) de al menos un monómero seleccionado de metacrilato de metilo, estireno, metacrilato de etilo y metacrilato de isobutilo; y 0 a 10% en peso (preferiblemente 2 a 6% en peso) de al menos un monómero seleccionado de ácido acrílico, ácido metacrílico, y acrilato de beta-carboxietilo (preferiblemente iminándose al menos una proporción de los grupos ácido carboxílico unidos a polímero, para formar grupos amino).

25 El(los) polímero(s) que no forma(n) película(s) de la invención puede(n) derivar, por ejemplo, de una composición monomérica que comprende 50 a 100% en peso (preferiblemente 80 a 94% en peso) de al menos un monómero seleccionado de metacrilato de metilo, estireno, metacrilato de etilo y metacrilato de isobutilo; 0 a 50% en peso (preferiblemente 5 a 19% en peso) de al menos un monómero seleccionado de acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo; y 0 a 10% en peso (preferiblemente 1 a 6% en peso) de al menos un monómero seleccionado de ácido acrílico y ácido metacrílico.

30

En muchos casos, el(los) polímero(s) que no forma(n) película(s) para la invención se puede(n) proporcionar mediante un látex polimérico comercialmente disponible, o en cualquier caso mediante un látex polimérico fácilmente disponible y no preparado especialmente para la composición de la invención.

35 Las cantidades y tipos de monómeros posibles para obtener el(los) polímero(s) de siembra dependerá por supuesto del polímero de múltiples etapas particular en la composición, en vista de los requisitos de Tg para el(los) polímero(s) de siembra de la composición de la invención. Típicamente, los (co)monómeros empleados se seleccionarán de metacrilato de metilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de etilo, estireno, acrilato de n-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, ácido acrílico y ácido metacrílico.

40

Todos los polímeros vinílicos usados en la composición de la invención normalmente se obtienen usando una polimerización mediante adición vía radicales libres en un procedimiento de polimerización en emulsión acuosa para formar una emulsión polimérica acuosa (denominada alternativamente como un látex polimérico acuoso). Tal procedimiento de polimerización en emulsión acuosa es, en sí mismo, extremadamente bien conocido en la técnica y no necesita ser descrito con gran detalle. Baste decir que tal procedimiento implica dispersar los monómeros en un medio acuoso, y llevar a cabo la polimerización usando un iniciador que produzca radicales libres y empleando (habitualmente) un calentamiento apropiado (por ejemplo 30 a 120°C) y agitación (agitación mecánica). La polimerización en emulsión acuosa se puede efectuar usando uno o más agentes emulsionantes convencionales, siendo estos tensoactivos. Se pueden usar tensoactivos aniónicos y no iónicos, y también combinaciones de los dos tipos; también se pueden usar tensoactivos catiónicos. Si se desea, se pueden incluir agentes de transferencia de cadena (por ejemplo, mercaptanos o complejos de quelatos de cobalto adecuados), para controlar el peso molecular.

55 Debido al procedimiento de polimerización sembrada para obtener un látex de polímero de múltiples etapas de la invención, es posible emplear niveles bastante bajos de tensoactivo cuando se obtiene tal látex. Esto es así debido a que el tamaño de partículas y la cantidad de siembra usada en la polimerización controlan en gran parte el tamaño final de las partículas, en lugar del tensoactivo, como en la polimerización en emulsión convencional. Una menor cantidad de tensoactivo conduce a una excelente resistencia inicial al agua y una excelente resistencia a álcalis en un revestimiento obtenido a partir de la composición de la invención. (Por "inicial" se quiere decir que la resistencia es eficaz muy poco después de que se ha aplicado el revestimiento).

60

La cantidad de tensoactivo usado en la polimerización en emulsión para obtener un polímero de múltiples etapas es preferiblemente $\leq 4\%$ en peso, basada en el peso total de los monómeros usados para los polímeros de la fase blanda y dura del polímero de múltiples etapas, más preferiblemente $\leq 2\%$ en peso, y particularmente $\leq 1,5\%$ en peso. La cantidad de tensoactivo usado en la polimerización en emulsión para obtener un polímero de siembra es preferiblemente $\leq 5\%$ en peso, basada en el peso total de los monómeros usados para el polímero de siembra, más preferiblemente $\leq 4\%$ en peso, y particularmente $\leq 3\%$ en peso.

65

ES 2 323 452 T3

Una polimerización en emulsión para obtener un polímero vínlco se puede llevar a cabo usando un proceso por lotes “todo en uno” (es decir, un proceso en el que todos los materiales a emplear están presentes en el medio de polimerización al comienzo de la polimerización), o un proceso semicontinuo, en el que uno o más de los materiales empleados (habitualmente al menos uno de los monómeros) se alimenta completa o parcialmente al medio de polimerización durante la polimerización. También se puede usar el mezclamiento en línea para dos o más de los materiales empleados.

Como se ha mencionado previamente, las composiciones de revestimiento de la invención proporcionan revestimientos pigmentados que tienen buenas propiedades de bloqueo con buena elasticidad. En particular, se logra un buen “bloqueo prematuro”. Por bloqueo prematuro se quiere decir un ensayo de bloqueo realizado sobre películas recientes a mayores grosores de película, en oposición al bloqueo normal, que se realiza sobre películas envejecidas a menores grosores de película (bloqueo prematuro: 250-500 μm de grosor de la película húmeda, secada toda la noche (16 horas) a temperatura ambiente. Bloqueo normal: 120 μm de grosor de película húmeda, secada primero a temperatura ambiente durante 4 horas, y envejecida después en un horno a 50°C durante 16 horas). De este modo, el bloqueo prematuro es un ensayo más restrictivo, puesto que es improbable que se elimine todo el material evaporable (por ejemplo el agente coalescente). Más adelante se da una descripción más comprensiva del método del ensayo de bloqueo prematuro como se usa aquí.

Los pigmentos que se pueden usar en la presente invención incluyen, por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de hierro, compuestos a base de cromo y compuestos metálicos de ftalocianina. Son polvos inorgánicos u orgánicos finamente divididos (habitualmente de tamaño de partículas en la región de 0,1 a 10 μm , y obtenidos por ejemplo triturando o moliendo) para lograr propiedades tales como color, opacidad, y poder de ocultamiento. Habitualmente se incorporan en una composición de revestimiento en forma de un polvo seco o una dispersión uniforme del pigmento en un medio portador adecuado. El dióxido de titanio (un pigmento blanco) es el pigmento más preferido en la presente invención.

La composición que contiene pigmentos de esta invención puede contener otros diversos ingredientes, tales como agentes extendedores (por ejemplo, carbonato de calcio y arcilla china), dispersantes tales como auxiliares de la dispersión del pigmento, tensoactivos, agentes humectantes, espesantes, modificadores de la reología, agentes niveladores, agentes contra la formación de cráteres, biocidas, agentes antiespumantes, inhibidores de la sedimentación, absorbentes de los rayos UV, estabilizadores del calor, y antioxidantes.

Es posible incorporar agentes coalescentes (normalmente disolventes orgánicos o plastificantes) en la composición para optimizar o ajustar de forma fina las propiedades formadoras de película, habitualmente en una cantidad de 0 a 20% en peso, más habitualmente 0 a 10% en peso, basado en el peso del material polimérico sólido en la composición. Sin embargo, en muchos casos es preferible no incluir un agente coalescente en la composición.

En particular, la composición de la invención puede estar en forma de (es decir, formulada como) una pintura para usos arquitectónicos o industriales.

Las composiciones de revestimiento de la invención se pueden aplicar a una amplia variedad de sustratos, tales como, por ejemplo, madera, papel, plástico, fibra, metal, vidrio, materiales cerámicos, yeso, asfalto, tablero, cuero y hormigón. La aplicación se puede realizar mediante cualquier método convencional, incluyendo cepillado, inmersión, revestimiento por flujo, pulverización, revestimiento en rodillos y revestimiento con almohadilla.

Una vez aplicada, se puede dejar que la composición se seque de forma natural a temperatura ambiente, o el proceso de secado se puede acelerar (si es factible) mediante calor.

La presente invención se ilustra ahora adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos. Excepto que se especifique de otro modo, todas las partes, porcentajes y relaciones están en una base en peso. El prefijo C antes de un número de ejemplo significa que es comparativo.

Las temperaturas de transición vítrea de los polímeros en los ejemplos se calcularon por medio de la ecuación de Fox. De este modo, la T_g , en grados Kelvin, de un copolímero que tiene “n” comonómeros copolimerizados se da mediante las fracciones en peso W de cada tipo de comonómero y las T_g de los homopolímeros (en grados Kelvin) derivadas de cada comonómero según la ecuación:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} + \dots + \frac{W_n}{T_{gn}}$$

La T_g calculada, en grados Kelvin, se puede convertir fácilmente a °C.

ES 2 323 452 T3

En los ejemplos se emplean las siguientes abreviaturas o nombres comerciales.

| | | |
|----|----------------------|--|
| | n-BA = | acrilato de n-butilo |
| 5 | n-BMA = | metacrilato de n-butilo |
| | MMA = | metacrilato de metilo |
| | AA = | ácido acrílico |
| 10 | MAA = | ácido metacrílico |
| | EB = | valor de bloqueo prematuro |
| 15 | EI = | valor de elasticidad, expresado como un % |
| | PVC = | concentración en volumen de pigmento |
| | “Texanol” = | agente coalescente (de Eastman Chemical) |
| 20 | “Drewplus” SG 4552 = | desespumante (de Ashland) |
| | AMP-95 = | agente neutralizante (de Angus Chemie) |
| 25 | “Dehydran” 1293 = | desespumante (de Cognis) |
| | “Surfynol” 104E = | agente humectante (de Air Products) |
| | “NeoCryl” BT24 = | medio de molienda (de Avecia BV) |
| 30 | “Tioxide” TR92 = | pigmento de dióxido de titanio (de Huntsman Tioxide) |
| | “Viscoatex” 730 = | modificador de la reología (de Coatex) |
| 35 | “Borchigel” L75N = | modificador de la reología (de Borchers) |

Métodos de ensayo y procedimientos generales

40 *Método para la síntesis de látices de polímeros*

Todas las polimerizaciones se realizaron en una vasija de reacción de 2 litros equipada con un agitador, un condensador de reflujo, un termómetro y una purga de nitrógeno. Para calentar la vasija de reacción, se usó un manto calefactor de temperatura controlada. Los ingredientes para las polimerizaciones se añadieron según se indica en los
45 ejemplos específicos según más abajo. Al final de las polimerizaciones, el pH de todas las dispersiones se ajustó hasta un pH de 7,5 - 8,0 usando una disolución acuosa al 12,5% de amoníaco.

Ensayo de bloqueo prematuro

50 La composición de ensayo (por ejemplo pintura) se aplicó a un grosor de 350 μm de película húmeda sobre un tablero de ensayo. Las películas se secaron durante 16 horas a temperatura ambiente. El bloqueo se ensayó colocando dos tiras de película revestida juntas en el lado revestido. Se colocó un peso de 1 Kg sobre este conjunto de películas en un área de 1 cm^2 , y se colocó en un horno a 50°C durante 4 horas. Después de este tiempo, el bloqueo se evaluó mediante la facilidad para separar las películas tirando de ellas: 0 = malo; 5 = excelente.

55 *Determinación de la elasticidad*

Se aplicó una película húmeda de 400 μm de la composición de ensayo (por ejemplo pintura) sobre un panel de vidrio que contiene papel liberable. Se dejó secar esta película durante 4 horas a temperatura ambiente, y después
60 16 horas a 50°C. La película de pintura se liberó del papel liberable y se cortó en muestras con forma de pesa. La elasticidad de una muestra se midió usando un instrumento Instron, a una velocidad de estirado de la bancada de 100 mm/min.

El resultado se expresa como un porcentaje, es decir, si la longitud original = x; la longitud extendida = y; y la
65 extensión = (y-x); entonces la elasticidad = (y-x)/x X 100%.

ES 2 323 452 T3

Preparación de un látex de polímero de siembra L1

| | Carga inicial | gramos |
|----|---|--------|
| 5 | Agua desmineralizada | = 1500 |
| | Tensioactivo - Dodecilbencenosulfonato | = 12,1 |
| 10 | de amonio | |
| | Iniciador - Persulfato de amonio | = 2,42 |
| | Tampón - Bicarbonato de sodio | = 1,03 |
| 15 | | |
| | Alimentación de monómero | |
| 20 | | |
| | Mezcla de n-BMA / AA (96/4) | = 485 |
| | (Tg calculada del polímero de siembra = | |
| 25 | 23°C) | |

La mezcla de carga inicial se transfirió a la vasija de reacción y se agitó con purga de nitrógeno.

30 La alimentación de monómero anterior se preparó y se transfirió a la vasija de alimentación.

El manto calefactor se encendió, y la temperatura se llevó hasta 85°C. A esta temperatura, comenzó la alimentación de monómero y se alimentó durante 120 minutos. Durante este tiempo, la temperatura de la reacción se mantuvo a 88-90°C. Al terminar la alimentación de monómero, la temperatura de la reacción se mantuvo a 88-90°C durante otros 30 minutos. El látex de polímero resultante se enfrió hasta la temperatura ambiente, y se filtró usando una tela de filtro de malla 200.

El contenido de sólidos del látex fue aproximadamente 25%, y tuvo un tamaño medio de partículas de 45 nm.

40 *Preparación de un látex de polímero de múltiples etapas iminado no sembrado L2*

El látex del polímero de múltiples etapas L2 no estaba sembrado. El multipolímero tuvo una relación de aproximadamente 75/25 de polímero blando/polímero duro. La Tg del polímero blando (antes de la iminación) fue -5°C, y la Tg del polímero duro (antes de la iminación) fue 85°C.

| | Carga inicial | gramos |
|----|---|--------|
| 50 | Agua desmineralizada | = 620 |
| | Tensioactivo - Dodecilbencenosulfonato | = 0,5 |
| | de amonio | |
| 55 | Iniciador - Persulfato de amonio | = 0,5 |
| | Alimentación I de monómero | |
| 60 | Mezcla de AA / MAA / n-BA / n-BMA | = 653 |
| | (1,5/1,5/36/61) | |
| 65 | (Tg calculada de polímero de Alimentación I = -5°C) | |

ES 2 323 452 T3

Alimentación II de monómero

Mezcla de MAA / n-BMA / MMA (3,0/22/75) = 218

(Tg calculada del polímero de la alimentación II = 85°C)

Alimentaciones de tensioactivo e iniciador

Agua desmineralizada = 500

Tensioactivo - Dodecilbencenosulfonato de amonio = 8,21

Iniciador - Persulfato de amonio = 0,24

Las alimentaciones del tensioactivo de dodecilbencenosulfonato de amonio y del iniciador del persulfato de amonio se añaden concurrentemente con las alimentaciones de los monómeros.

La mezcla de la carga inicial se transfirió a la vasija de reacción y se agitó con purga de nitrógeno.

Las alimentaciones I y II de los monómeros se prepararon y se transfirieron a sus respectivas vasijas de alimentación. Las alimentaciones del tensioactivo y del iniciador se prepararon y se transfirieron a sus respectivas vasijas de alimentación.

El manto calefactor se encendió, y la temperatura se llevó hasta 85°C. A esta temperatura, la alimentación I del monómero se inició y se alimentó durante 120 minutos. Durante este tiempo, la temperatura de la reacción se mantuvo a 88-90°C.

Al terminar la alimentación I del monómero, la temperatura de la reacción se mantuvo a 88-90°C durante otros 30 minutos.

Entonces se alimentó la alimentación II del monómero durante un período de 35 minutos, y la temperatura se mantuvo a 88-90°C.

Tras terminar la reacción de polimerización, el lote se enfrió hasta 60°C y se mantuvo a esta temperatura mientras se añadía lentamente al látex 13 g de propilenimina. La temperatura del látex se mantuvo a 60°C durante otras 3 horas antes de que el látex resultante se enfriase hasta la temperatura ambiente y se filtrase usando una tela de filtro de malla 200. (La formación de una proporción de grupos aminoéster a partir de grupos carboxilo sólo tuvo un efecto mínimo sobre las Tg de los polímeros blando y duro).

El contenido en sólidos del látex fue aproximadamente 44%, y tuvo un tamaño medio de partículas de 110 nm.

Preparación de un látex de polímero de múltiples etapas iminado sembrado L3

El látex de polímero de múltiples etapas L3 contiene 5% en peso de siembra preformada empleando el látex de polímero de siembra L1 en la polimerización. La composición de polímero de múltiples etapas fue igual que la del polímero de múltiples etapas de L2 (igual relación de polímero blando/duro, e iguales Tg para los polímeros blandos y duros).

La receta y el procedimiento para este látex de polímero secuencial sembrado fue similar a L2 anterior, excepto que la carga inicial se sustituyó según más abajo, que contenía el látex L1 de siembra preformada, y el tensioactivo de la alimentación se redujo para mantener una carga de tensioactivo global constante.

ES 2 323 452 T3

| Carga inicial | gramos |
|---|--------|
| Agua desmineralizada | = 490 |
| 5 Látex de siembra - L1 | = 170 |
| Tensioactivo - Dodecylbencesulfonato de amonio | = 3,48 |
| 10 Iniciador - Persulfato de amonio | = 0,5 |
| Tensioactivo de la alimentación | |
| 15 Tensioactivo - Dodecylbencesulfonato de amonio | = 5,23 |

20 Tras terminar la reacción de polimerización, el lote se enfrió y se iminó igual que para el polímero de múltiples etapas no sembrado de L2 (teniendo la iminación sólo un efecto mínimo sobre las Tg de los polímeros blando y duro).

 El contenido de sólidos del látex fue aproximadamente 44%, y tuvo un tamaño medio de partículas de 110 nm.

25 *Preparación de una mezcla física de látex L4 a partir del látex de polímero de siembra (L1) y del látex de polímero de múltiples etapas no sembrado (L2)*

 El látex de polímero de múltiples etapas no sembrado L2 se mezcló físicamente con 5% en peso de siembra preformada (usando el látex L1 de siembra) (añadiéndose el látex de siembra de L1 posteriormente al látex de múltiples etapas no sembrado L2).

30 “NeoCryl” XK25

35 Este es un látex de polímero acrílico comercialmente disponible (de Avecia BV) que no forma películas (según la invención), que tiene una Tg = 110°C y un tamaño medio de partículas = 50 nm. Este se usó (véase más tarde) para el mezclado posterior con los látices L2, L3, y L4.

Formulaciones pigmentadas de una composición de pintura pulverizable

40 Lo siguiente da la formulación general para composiciones de pintura obtenidas a partir de diversos aglutinantes poliméricos de látex compuestos de L2, L3, o L4 mezclados con “NeoCryl” XK25 a diversas concentraciones de PVC (la formulación a continuación es para una PVC de 20%, pero la cantidad de Tioxide TR92 también se varió para dar unas PVC de 25% a 30%).

| | | |
|----|--|---------|
| 45 | PVC = 20%: Sólidos = 53% p/p; pH = 8,4 - 8,6 pbw | |
| | 1. Aglutinante del látex | = 61,0 |
| | 2. Texanol | = 1,60 |
| 50 | 3. Drewplus SG 4552 | = 1,0 |
| | 4. Agua desmin. | = 5,90 |
| 55 | 5. AMP-95 | = 0,20 |
| | 6. Dehydran 1293 | = 0,50 |
| | 7. Surfynol 104E | = 0,50 |
| 60 | 8. NeoCryl BT24 | = 3,10 |
| | 9. Tioxide TR 92 | = 24,72 |
| | 10. Viscoatex 730 | = 1,20 |
| 65 | 11. Borchigel L75 N | = 0,30 |

ES 2 323 452 T3

Dispérsense los apartados 4-9 en un disolvedor Cowless (un diseño de pala de efecto radial usado en la industria de pinturas para la dispersión eficaz de los materiales), y agítase hasta la finura deseada ($<10\mu\text{m}$) para obtener la pasta de pigmento. Ajústese el pH del apartado 1 hasta pH 8,8 con amoníaco acuoso (disolución al 25%). Añádase el apartado 2 al apartado 1. Añádase la pasta de pigmento a la mezcla de 2 más 1, seguido del apartado 3. Añádanse los apartados 10 y 11 en el orden enunciado a la vez que se agita, y agítase hasta que se obtenga una película de pintura libre de cráteres sobre vidrio.

Obsérvese que, como se ha mencionado anteriormente, la cantidad de Tioxide TR92 se alteró para lograr los niveles requeridos de PVC.

Ejemplos C1, 2 y C3

En todos estos ejemplos se obtuvieron composiciones de pintura a una PVC de 20%.

En el Ejemplo C1, el aglutinante del látex de la composición de pintura consistió en el látex de polímero de múltiples etapas no sembrado L2 mezclado con el látex de polímero que no forma películas "NeoCryl" XK25. En el Ejemplo 2, el aglutinante del látex de la composición de pintura consistió en un látex de polímero de múltiples etapas sembrado L3 mezclado con "NeoCryl" XK25. En el Ejemplo C3, el aglutinante del látex de la composición de pintura consistió en el látex de polímero L4 (mezcla física de L2 con el látex de siembra L1) mezclado con "NeoCryl" XK25. Se emplearon diversas cantidades del látex de polímero que no forma películas, a saber, 0% en peso, 6% en peso, 10% en peso y 20% en peso (las cantidades corresponden al peso del polímero que no forma películas sólido en la composición, basadas en el peso total de polímeros en el polímero de múltiples etapas). Los valores de bloqueo prematuro (EB) y los valores de elasticidad (EI, expresados como un %) de las películas de pintura se determinaron para cada composición. Los valores se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1

| Valores de bloqueo prematuro (EB) y de elasticidad (EI) de revestimientos pigmentados que contienen diferentes cantidades de látex de polímero que no forma películas, a una PVC de 20% | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|
| Cantidad de polímero de látex mezclado que no forma películas (%) | 0% | 6% | 10% | 20% |
| Ejemplo n° | EB/EI | EB/EI | EB/EI | EB/EI |
| C1 | 2/109 | 3/100 | 3/80 | 3/45 |
| 2 | 3/105 | 3/104 | 4/102 | 4/75 |
| C3 | 2/84 | 3/70 | 3/50 | 4/11 |

Los resultados muestran que sólo en la composición según la invención (Ejemplo 2) se mantuvo una buena combinación de EB y EI, con una cantidad creciente de látex de polímero que no forma películas.

Ejemplos C4, 5 y C6

En estos ejemplos se obtuvieron composiciones de pintura a diferentes PVC, a saber, a 20%, 25% y 30%, pero manteniendo constante a 10% en peso la cantidad del polímero que no forma películas de "NeoCryl" XK25 en el aglutinante de látex.

ES 2 323 452 T3

En el Ejemplo C4, el aglutinante del látex de la composición de pintura consistió en el látex de polímero de múltiples etapas no sembrado L2 mezclado con el látex de polímero que no forma películas (10% en peso). En el Ejemplo 5, el aglutinante del látex de la composición de pintura consistió en el látex de polímero de múltiples etapas sembrado L3 mezclado con el látex de polímero que no forma películas (10% en peso). En el Ejemplo C6, el aglutinante del látex de la composición de pintura consistió en el látex de polímero L4 (mezcla física de L2 con el látex de siembra L1) mezclado con el látex de polímero que no forma películas (10% en peso). Los valores de EB y EI (EI expresados como un %) de las películas de pintura se determinaron para cada composición, mostrándose los resultados en la Tabla 2.

TABLA 2

| Valores de bloqueo prematuro (EB) y de elasticidad (EI) de revestimientos pigmentados que contienen 10% en peso de un polímero que no forma películas, a diferentes PVC | | | |
|---|--------------|--------------|--------------|
| PVC (%) | 20% | 25% | 30% |
| <u>Ejemplos n^{os}</u> | <u>EB/EI</u> | <u>EB/EI</u> | <u>EB/EI</u> |
| C4 | 3/80 | 3/60 | 4/25 |
| 5 | 4/102 | 4/70 | 4/45 |
| C6 | 3/50 | 4/20 | 4/10 |

El Ejemplo 5, que usa la composición de la invención, mostró una combinación superior de EB y EI al aumentar PVC.

REIVINDICACIONES

1. Composición de revestimiento acuosa que contiene pigmentos, que proporciona un revestimiento pigmentado que tiene una concentración en volumen de pigmento (PVC) en el intervalo de 15 a 35%, y un valor de elasticidad de al menos 30%;

en la que dicha composición de revestimiento acuosa comprende:

un(os) látex o látices de polímero(s) de múltiples etapas sembrado(s) (A), mezclado(s) con un(os) látex o látices de polímero(s) que no forma(n) película(s) (B), correspondiendo la cantidad de (A) en la mezcla a 75 a 98% en peso del(de los) polímero(s) de múltiples etapas de (A), basada en el peso total de los polímeros de (A) y (B), y correspondiendo la cantidad de (B) en la mezcla a 2 a 25% en peso del(de los) polímero(s) de (B), basada en el peso total de los polímeros de (A) y (B);

y en la que, con respecto al látex o látices de polímero(s) de múltiples etapas sembrado(s) (A):

- (a) el(los) polímero(s) de múltiples etapas del(de los) mismo(s) comprende(n) 50 a 90% en peso de al menos una fase de polímero blando que tiene una $T_g \leq 25^\circ\text{C}$, y 10 a 50% en peso de al menos una fase de polímero duro que tiene una $T_g \geq 30^\circ\text{C}$;
- (b) el látex o látices de polímero(s) de múltiples etapas se ha(n) preparado en presencia de un(os) látex o látices de polímero(s) de siembra, correspondiendo la cantidad de dicho(s) látex o látices de polímero(s) de siembra a 1 a 20% en peso del polímero(s) de siembra del látex o látices, basada en el peso del(de los) polímero(s) de múltiples etapas; y
- (c) teniendo el(los) polímero(s) de siembra una T_g que es al menos 10°C (preferiblemente al menos 20°C) menor que la T_g de dicha(s) fase(s) de polímero duro del(de los) polímero(s) de múltiples etapas.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que el(o cada) polímero de siembra tiene una T_g que es al menos 10°C (preferiblemente al menos 20°C) mayor que la T_g de dicha al menos una fase de polímero blando del (o de cada) polímero de múltiples etapas.

3. Composición según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el(o cada) polímero de múltiples etapas tiene grupos funcionales amino, incorporados mediante una reacción de iminación.

4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la PVC está en el intervalo de 15 a 30%.

5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el valor de elasticidad está dentro del intervalo de 30 a 130%.

6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que, en la mezcla del látex o látices de polímero(s) de múltiples etapas sembrado(s) (A) y del látex o látices de polímero(s) que no forma(n) película(s) (B), la cantidad de (A) en la mezcla corresponde a 80 a 98% en peso (más preferiblemente 90 a 98% en peso) del material de polímero sólido de (A), basada en el peso total de los polímeros de (A) y (B), y la cantidad de (B) en la mezcla corresponde a 2 a 20% en peso (más preferiblemente 2 a 10% en peso) del material de polímero sólido de (B), basada en el peso total de los polímeros de (A) y (B).

7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que al menos uno de dicho al menos un polímero blando y/o al menos un polímero duro del (de los) polímero(s) de múltiples etapas está reticulado.

8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el(los) polímero(s) de múltiples etapas sembrado(s) comprende(n) 2 o más polímeros blandos.

9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el(los) polímero(s) de múltiples etapas sembrado(s) comprende(n) 2 o más polímeros duros.

10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene 2 o más látices de polímeros de múltiples etapas.

11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene 2 o más látices que no forman películas.

12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha composición incluye una(s) combinación(combinaciones) de un(os) oligómero(s) y de un(os) polímero(s) de mayor peso molecular.

ES 2 323 452 T3

13. Composición según la reivindicación 12, en la que dicha(s) combinación (combinaciones) proporciona(n) uno o más de un(os) polímero(s) de siembra, un(os) polímero(s) blando(s) de un(os) polímero(s) de múltiples etapas, un polímero duro de un(os) polímero(s) de múltiples etapas, y un(os) polímero(s) que no forma(n) película(s).
- 5 14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha composición está libre de agente coalescente.
15. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido en sólidos del polímero del látex o látices de (de los) polímero(s) de múltiples etapas sembrado(s) de (A) está en el intervalo de 30 a 10 65% en peso, más preferiblemente 35 a 50% en peso.
16. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad del látex o látices de siembra corresponde a 1 a 15% en peso (más preferiblemente 1 a 10% en peso) del (de los) polímero(s) de siembra (sólido(s)) del látex o látices de siembra, basada en el peso del (de los) polímero(s) de múltiples etapas (sólido(s)).
- 15 17. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el látex o látices de polímero(s) de siembra está(n) preformado(s).
18. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en la que el látex o látices de polímero(s) de 20 siembra se forma(n) *in situ*.
19. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el(los) polímero(s) de siembra está(n) reticulado(s).
- 25 20. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el(los) polímero(s) de múltiples etapas de (A) comprende(n) 60 a 90% en peso (más preferiblemente 70 a 90% en peso) de dicha al menos una fase de polímero blando, y 10 a 40% en peso (más preferiblemente 10 a 30% en peso) de dicha al menos una fase de polímero duro.
- 30 21. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho al menos un polímero blando del(de los) polímero(s) de múltiples etapas tiene una $T_g \leq 20^\circ\text{C}$, más preferiblemente $\leq 10^\circ\text{C}$.
22. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho al menos un polímero duro del(de los) polímero(s) de múltiples etapas tiene una $T_g \geq 40^\circ\text{C}$, más preferiblemente $\geq 60^\circ\text{C}$.
- 35 23. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la T_g del(de los) polímero(s) que no forma(n) película(s) está dentro del intervalo de 40 a 140°C , más preferiblemente 60 a 120°C .
24. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tamaño medio de partículas del(de los) polímero(s) de siembra es ≤ 80 nm, más preferiblemente ≤ 60 nm.
- 40 25. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tamaño medio de partículas del(de los) polímero(s) de múltiples etapas sembrado(s) es ≤ 250 nm, más preferiblemente ≤ 200 nm.
- 45 26. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho al menos un polímero duro del(de los) polímero(s) de múltiples etapas deriva de una(s) composición (composiciones) de monómero(s) que comprende(n) 50 a 78% en peso de al menos un monómero seleccionado de metacrilato de metilo, estireno, metacrilato de etilo y metacrilato de isobutilo; 20 a 48% en peso de al menos un monómero seleccionado de acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo; y 2 a 6% en peso de al menos un monómero 50 seleccionado de ácido acrílico, ácido metacrílico y acrilato de beta-carboxietilo (preferiblemente, estando al menos una proporción de los grupos ácido carboxílico unidos al polímero de estos iminados subsiguientemente para proporcionar grupos amino).
27. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho al menos un polímero 55 blando del(de los) polímero(s) de múltiples etapas deriva de una composición de monómero que comprende 50 a 78% en peso de al menos un monómero seleccionado de acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de etilo, y acrilato de 2-etilhexilo; 20 a 48% en peso de al menos un monómero seleccionado de metacrilato de metilo, estireno, metacrilato de etilo, y metacrilato de isobutilo; y 2 a 6% en peso de al menos un monómero seleccionado de ácido acrílico, ácido metacrílico, y acrilato de beta-carboxietilo (preferiblemente, estando una proporción de los grupos 60 ácido carboxílico unidos al polímero de estos iminados subsiguientemente para proporcionar grupos amino).
28. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el(los) polímero(s) que no forma(n) película(s) deriva(n) de una(s) composición (composiciones) de monómero(s) que comprende(n) 80 a 94% en peso de al menos un monómero seleccionado de metacrilato de metilo, estireno, metacrilato de etilo y metacrilato 65 de isobutilo; 5 a 19% en peso de al menos un monómero seleccionado de metacrilato de n-butilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo; y 1 a 6% en peso de al menos un monómero seleccionado de ácido acrílico y ácido metacrílico.

29. Método para obtener una composición de revestimiento acuosa que contiene pigmentos, método el cual comprende:

- (1) formar un(os) látex o látices de polímero(s) de múltiples etapas sembrado(s) (A) llevando a cabo una(s) polimerización(polimerizaciones) de emulsiones de polímeros de múltiples etapas en presencia de un(os) látex o látices de polímero(s) de siembra, en el que:
 - (i) el(los) polímero(s) de múltiples etapas de (A) comprende(n) 50 a 90% en peso de al menos una fase de polímero blando que tiene una $T_g \leq 25^\circ\text{C}$, y 10 a 50% en peso de al menos una fase de polímero duro que tiene una $T_g \geq 30^\circ\text{C}$;
 - (ii) el(los) polímero(s) de siembra de (A) tiene(n) una T_g que es al menos 10°C (preferiblemente al menos 20°C) menor que la T_g de dicha al menos una fase de polímero duro del polímero de múltiples etapas;
 - (iii) el látex o látices de polímero(s) de múltiples etapas se forma(n) en presencia de 1 a 20% en peso del (de los) polímero(s) de siembra, basado en el peso del(de los) polímero(s) de múltiples etapas;
- (2) mezclar dicho(s) látex o látices de polímero(s) de múltiples etapas sembrado(s) (A) con un(os) látex o látices de polímero(s) que no forma(n) película(s) (B), correspondiendo la cantidad de (A) en la mezcla a 75 a 98% en peso de los polímeros de (A), basada en el peso total de los polímeros de (A) y (B), y correspondiendo la cantidad de (B) en la mezcla a 2 a 25% en peso del polímero de (B), basada en el peso total de los polímeros de (A) y (B);
- (3) formular dicho(s) látex o látices de polímero(s) de múltiples etapas sembrado(s) (A) y dicho(s) látex o látices de polímero(s) que no forma(n) película(s) (B), mezclados juntos, con un pigmento en partículas en una cantidad para proporcionar una concentración en volumen de pigmento (PVC) en un revestimiento pigmentado formado a partir de la composición de revestimiento en el intervalo de 15 a 35%;

y en el que otros revestimientos pigmentados formados a partir de la composición de revestimiento tienen un valor de elasticidad de al menos 30%.

30. Método según la reivindicación 29, en el que el(los) polímero(s) de siembra tiene(n) una T_g que es al menos 10°C (preferiblemente al menos 20°C) mayor que la T_g de dicha al menos una fase de polímero blando del polímero de múltiples etapas.

31. Método según la reivindicación 29 o la reivindicación 30, en el que el(los) polímero(s) de múltiples etapas empleado(s) tiene(n) grupos funcionales amino incorporados mediante una reacción de iminación.

32. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 29 a 31, en el que todos los polímeros de la composición son polímeros vinílicos obtenidos mediante un proceso de polimerización de emulsiones acuosas, y la cantidad de tensoactivo empleada en la(s) polimerización(polimerizaciones) de emulsiones para obtener el(los) polímero(s) de múltiples etapas es $\leq 4\%$ en peso, basada en el peso total de los monómeros usados tanto para los polímeros de la fase blanda como de la fase dura del(de los) polímero(s) de múltiples etapas, más preferiblemente $\leq 2\%$ en peso.

33. Un revestimiento pigmentado derivado de una composición de revestimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28.

34. Un revestimiento pigmentado según la reivindicación 33, que tiene una buena resistencia inicial al agua y a álcalis.

35. Método para revestir un sustrato, que comprende aplicar una composición de revestimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28 a un sustrato, y provocar o permitir que se elimine el medio portador acuoso de la composición.

36. Sustrato revestido que se ha preparado aplicando una composición acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28, y provocando o permitiendo que se elimine el medio portador de la composición.