



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 294 523**

(51) Int. Cl.:

C09C 3/10 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 5/10 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C09D 169/00 (2006.01)

C09D 133/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **04763188 .2**

(86) Fecha de presentación : **13.07.2004**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1654330**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **10.05.2006**

(54) Título: **Utilización de resinas de condensación diluibles con agua como agentes dispersantes para concentrados de pigmentos diluibles con agua.**

(30) Prioridad: **23.07.2003 AT A 1159/2003**

(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: **Cytec Surface Specialties Austria GmbH**
Bundesstrasse 175
8402 Werndorf, AT

(72) Inventor/es: **Hobisch, Gerald y**
Morre, Peter

(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

Utilización de resinas de condensación diluibles con agua como agentes dispersantes para concentrados de pigmentos diluibles con agua.

El invento se refiere a la utilización de resinas de condensación diluibles con agua como agentes dispersantes para concentrados de pigmentos.

Los agentes dispersantes para concentrados de pigmentos diluibles con agua se derivan frecuentemente de sales de amonio, sales de sulfonio, aductos de epóxidos y aminas o contienen segmentos de poli(etilenglicoles). Estos conocidos agentes dispersantes tienen la desventaja de que ellos, debido a su estructura iónica o ionógena o respectivamente debido a las estructuras de poli(etilenglicoles), son muy hidrófilos y de esta manera influyen negativamente sobre la resistencia al agua y la protección contra la corrosión de los revestimientos. En particular, en mezcla con sistemas de resinas alquídicas que se secan al aire se muestra una incompatibilidad, que conduce solamente a unos revestimientos opacos, no brillantes.

El documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2002/0077389 (D2) se refiere a mezclas de productos de condensación AB y de hidroxi-uretanos miscibles con agua. Es correcto que estos productos de condensación AB abarcan también a las resinas de condensación reivindicadas en la presente solicitud, puesto que en el documento D2 se mencionan todos los productos de condensación de resinas A, diluibles con agua, que contienen grupos de ácidos, y de resinas B que contienen grupos hidroxilo, que por sí solas no son solubles en agua, pudiéndose escoger A y B en cada caso de por sí entre el conjunto que se compone de poliésteres, resinas alquídicas, resinas de poliuretanos, resinas de poliácridatos y resinas epoxídicas. En ese documento US 2002/0077389 no se menciona la utilización de tales resinas de condensación como agentes dispersantes para pigmentos.

La misión del invento es, por lo tanto, poner a disposición un agente dispersante, que se pueda formular con agentes aglutinantes diluibles con agua y que proporcione revestimientos con una excelente protección contra la corrosión.

Se encontró, que unos polímeros, que contienen grupos de ácidos, diluibles con agua después de la neutralización, y que se pueden obtener por condensación de unos componentes A, que contienen grupos de ácidos, y de unos poliésteres B hidrófobos, que contienen grupos hidroxilo, se adecuan especialmente bien para el dispersamiento de mezclas de pigmentos, que se emplean en revestimientos con una excelente protección contra la corrosión.

El invento se refiere, por lo tanto, a la utilización de resinas de condensación AB diluibles con agua como agentes dispersantes para pigmentos, teniendo las resinas de condensación un índice de acidez de 20 mg/g a 180 mg/g y siendo obtenibles por condensación de unos componentes A, que contienen grupos de ácidos, con un índice de acidez de 30 mg/g a 240 mg/g, escogidos entre unos copolímeros de monómeros insaturados olefinicamente y de compuestos obtenidos por dimerización u oligomerización de ácidos carboxílicos alifáticos insaturados, por una parte, y de unos poliésteres B, que contienen grupos hidroxilo, con un índice de hidroxilo de 20 mg/g a 300 mg/g y una masa molar media numérica M_n de 500 g/mol a 5.000 g/mol, y siendo la proporción en masa del componente A en la mezcla de reacción para la síntesis de las resinas de condensación AB de 30% a 90 % y la del componente B de 70% a 10%, con la condición de que la suma de las proporciones en masa de ambos componentes sea siempre de 100%.

El índice de acidez es definido según la norma DIN 53.402 como el cociente de la masa m_{KOH} de hidróxido de potasio, que es necesaria para neutralizar una muestra que se ha de investigar, y de la masa m_B de esta muestra (masa del material sólido en la muestra en el caso de soluciones o dispersiones), su unidad usual es "mg/g".

El índice de hidroxilo es definido según la norma DIN 53 240 como el cociente de la masa m_{KOH} de hidróxido de potasio, que tiene exactamente tantos grupos hidroxilo como una muestra que se ha de investigar, y de la masa m_B de esta muestra (masa del material sólido en la muestra en el caso de soluciones o dispersiones); su unidad usual es "mg/g".

Los componentes A adecuados son copolímeros que contienen grupos de ácidos, de monómeros insaturados olefinicamente con un índice de acidez del copolímero de 30 mg/g a 240 mg/g. Tales polímeros que contienen grupos de ácidos, del tipo de copolímeros de acrilatos, se describen, por ejemplo, en los documentos de solicitudes de patentes europeas EP-A 0.496.079 y EP-A 0.295.403.

Preferiblemente, se preparan aquellos copolímeros, en los que por lo menos uno de los monómeros insaturados olefinicamente que se emplean, a saber el A1, lleva por lo menos un grupo de ácido, preferiblemente un grupo carboxilo. Uno o varios de estos monómero(s) A1 se polimeriza(n) en común con uno o varios monómero(s) A2, que están exentos de grupos de ácidos. También es posible modificar la composición de la mezcla de monómeros durante la polimerización. Mediante una elección adecuada del tipo y de la cantidad de los monómeros, se puede ajustar fácilmente el índice de acidez deseado.

Preferiblemente, como monómeros A1 que contienen grupos de ácidos se emplean ácidos carboxílicos insaturados en α,β , con 3 a 13 átomos de carbono, o ésteres monoalquílicos de ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados en α,β con 1 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo. También es posible, emplear ácidos dicarboxílicos insaturados olefinicamente, tales como ácido maleico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido citracónico y ácido

ES 2 294 523 T3

dihidro-mucónico en una forma no esterificada. Adecuados ácidos carboxílicos insaturados en α,β son los ácidos acrílico y metacrílico, los ácidos crotónico e isocrotónico, el ácido 3-propil-acrílico y el ácido 2-octenoico. Adecuados ésteres monoalquílicos de ácidos dicarboxílicos insaturados en α,β son ésteres monometílicos, monoetilicos, monopropílicos y monobutílicos tales como maleato de monometilo, fumarato de monoetilo, éster monobutílico de ácido mesacónico y éster monopropílico de ácido trans-3-hexenodioico. Preferiblemente, estos monómeros que contienen grupos de ácidos se emplean en unas proporciones en masa de 10% a 33%, referidas a la masa de la mezcla de monómeros.

Los monómeros A2, que están exentos de grupos de ácidos, se escogen entre los ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos alifáticos, insaturados en α,β , monobásicos, con 3 a 7 átomos de carbono en el componente ácido y con 1 a 20, preferiblemente 1 a 12 átomos de carbono en el componente alquilo; los ésteres dialquílicos de ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados en α,β con 4 a 8 átomos de carbono en el componente ácido y con 1 a 20, preferiblemente 1 a 12 átomos de carbono en el componente alquilo; los nitrilos de los citados ácidos; los ésteres hidroxialquílicos de los citados ácidos carboxílicos alifáticos insaturados en α,β , monobásicos, con 3 a 7 átomos de carbono en el componente ácido y con 2 a 20 átomos de carbono en el componente hidroxialquilo, estando incluidos también monoésteres de oligo-oxialquilenglicoles con un grado medio numérico de polimerización de 2 a 50, cuyos grupos alquilenos se escogen entre los grupos etileno y 1,2-propileno, así como sus mezclas; los compuestos vinil-aromáticos tales como estireno y vinil-tolueno, así como los ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos lineales y ramificados alifáticos, saturados, con 2 a 20 átomos de carbono, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo y versatato de vinilo. Los monómeros A2 se emplean en unas proporciones en masa de 67% a 90%, referido a la masa de la mezcla de monómeros a base de A1 y A2.

Eventualmente, también se pueden emplear como otros monómeros A3 unos ácidos grasos insaturados una vez o múltiples veces con 14 a 30 átomos de carbono o sus ésteres con alcoholes alifáticos con 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo. Ejemplos de adecuados monómeros A3 son ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido ricínico así como mezclas de tales ácidos como un ácido graso de aceite de azafrán, un ácido graso de aceite de soja, un ácido graso de aceite de semillas de linaza, un ácido graso de aceite de semillas de algodón, un ácido graso de aceite de girasol y un ácido graso de aceite de tall, así como sus ésteres. La proporción en masa de estos monómeros A3 en la mezcla de monómeros a base de A1, A2 y A3 es entonces de 0% a 50%.

La polimerización de la mezcla de monómeros se efectúa según los métodos conocidos, preferiblemente mediante una polimerización inducida por radicales. Como agentes iniciadores se pueden emplear los conocidos peróxidos, perácidos y sus derivados, compuestos azoicos, así como también los pares de agentes de oxidación y de reducción que se conocen como catalizadores redox, también en común con sales de metales de transición, tales como hierro, cerio o manganeso. La polimerización se puede efectuar en solución, en emulsión o también en masa.

Los ácidos carboxílicos alifáticos, insaturados, dimerizados y oligomerizados, que son asimismo adecuados como componentes A, se obtienen mediante una di- u oligomerización de ácidos grasos insaturados una vez o múltiples veces con 6 a 30 átomos de carbono. Se prefieren las mezclas obtenidas mediante catálisis con óxidos metálicos de di- y trímeros lineales, ramificados y cíclicos, de ácidos grasos insaturados con 16 a 24, en particular también con 18 átomos de carbono.

Como componentes B se adecuan unos poliésteres que contienen grupos hidroxilo con un índice de hidroxilo de 20 mg/g a 300 mg/g y una masa molar media numérica de 500 g/mol a 5.000 g/mol, preferiblemente de 1.000 g/mol a 3.000 g/mol. Tales poliésteres B son obtenibles mediante condensación de

B1 alcoholes bivalentes alifáticos, lineales, ramificados o cíclicos, con 2 a 20 átomos de carbono, y/o 1,2-epóxidos con 4 a 20 átomos de carbono, y

B2 ácidos carboxílicos mono- o dibásicos, alifáticos o aromáticos, con 4 a 40 átomos de carbono.

En lugar de, o en mezcla con, los citados componentes B1 y B2 se pueden emplear también sus derivados reactivos (ésteres, anhídridos, etc.).

En este caso, una proporción cuantitativa material de hasta 10% del componente B1 se puede haber remplazado por alcoholes alifáticos, lineales, ramificados o cíclicos, trivalentes o de valencia más alta, con hasta 20 átomos de carbono. Asimismo, una proporción cuantitativa material de hasta 10% del componente B2 se puede haber remplazado por un ácido carboxílico alifático o aromático tribásico o de basicidad más alta. Los poliésteres se pueden condensar también mediante utilización conjunta de unas proporciones en masa de hasta 15% de ácidos hidroxil-carboxílicos B3, que tienen en cada caso por lo menos un grupo hidroxilo y por lo menos un grupo carboxilo.

Como alcoholes B1 se pueden emplear, por ejemplo preferiblemente, etilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-dihidroxi-ciclohexano, 3,4-dietil-3,4-hexanodiol y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, en cada caso individualmente o en mezcla. Se prefieren especialmente glicol, neopentilglicol y 1,2-propilenglicol.

Como ácidos carboxílicos dibásicos B2 se emplean preferiblemente ácido adípico, ácido succínico, ácido sebácico, ácido ciclohexano-dicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico, ácido sulfonil-dibenzoico, ácido

difenil-éter-dicarboxílico y los ácidos naftaleno-dicarboxílicos isómeros, así como ácidos grasos dímeros, que se obtienen mediante una dimerización catalizada de ácidos grasos insaturados (p.ej. un ácido graso de aceite de tall) como una mezcla de ácidos dicarboxílicos acíclicos y cíclicos. También se pueden emplear ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados una vez o múltiples veces, tales como ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico y ácido mesacónico o ácido sórbico. Se prefieren especialmente ácido adípico, ácido maleico y los ácidos ftálicos isómeros, en cada caso individualmente o en mezcla. Unos ácidos monobásicos adecuados son ácido benzoico o ácidos grasos tales como ácido esteárico.

Ácidos hidroxí-carboxílicos B3 adecuados son ácido láctico, ácido dimetilol-propiónico, ácido tartárico, ácido tartárico, ácido para-tartárico, ácido glicólico, ácido dihidroxí-succínico y ácido málico. También este componente puede contener mezclas de varias de las sustancias adecuadas.

Los poliésteres se obtienen de manera en sí conocida mediante una policondensación de los eductos (productos de partida) B1 hasta B3 o de sus derivados que forman ésteres (tales como los ésteres metílicos o halogenuros o anhídridos de los ácidos, o los acetatos de los alcoholes) en masa o en solución. Para la aceleración de la reacción se pueden emplear los conocidos catalizadores de transesterificación.

Las resinas AB conformes al invento son obtenibles mediante una reacción de los componentes A y B a una temperatura elevada, preferiblemente a 100°C hasta 220°C, preferiblemente en la masa fundida sin la adición de ningún disolvente, pudiéndose añadir eventualmente, sin embargo, un disolvente inerte en las condiciones de reacción en unas proporciones en masa de hasta 20%, referidas a la suma de las masas de los componentes A y B así como del disolvente. La reacción se lleva a cabo durante tanto tiempo hasta que el índice de acidez del producto de condensación de A y B haya alcanzado un valor de 20 mg/g a 180 mg/g. En el caso de la reacción de condensación se forman pequeñas cantidades de agua, que se separan a la temperatura de la reacción. El agua se puede eliminar también preferiblemente mediante destilación azeotrópica, empleándose un disolvente, que no es miscible con agua y que forma un azeótropo con agua.

Las resinas AB preparadas de esta manera, se neutralizan, eventualmente después de una adición de pequeñas cantidades de un disolvente diluible con agua, con álcalis acuosos, preferiblemente soluciones de amoníaco o aminas. La cantidad de álcalis se escoge en este caso de tal manera que sea neutralizada por lo menos la mitad de los grupos de ácidos de la resina. Sin embargo, preferiblemente se neutraliza totalmente. A continuación, se diluye adicionalmente hasta una proporción en masa de materiales sólidos de manera preferida de 20% a 60%, de manera especialmente preferida de 30% a 50%, por adición de agua. También es posible ajustar la concentración del agente de neutralización de tal manera que se lleven a cabo simultáneamente la dilución y la neutralización. Se obtiene de esta manera una solución o dispersión acuosa de la resina neutralizada.

Las resinas AB preparadas conforme al invento son diluibles con agua después de la neutralización. Ellas son excelentemente adecuadas como agentes dispersantes para la preparación de pastas de pigmentos pobres en disolventes y exentas de disolventes. Ellas tienen una alta capacidad de fijación de pigmentos, son estables en almacenamiento y durante el almacenamiento no modifican, o no modifican esencialmente, su viscosidad en las pastas de pigmentos preparadas a partir de ellas. Estas pastas de pigmentos se pueden incorporar fácilmente en agentes aglutinantes acuosos. Frente a los barnices pigmentados directamente no se pone de manifiesto ninguna influencia negativa sobre las propiedades de los barnices.

Según sea el tipo del pigmento empleado, con las resinas utilizadas conforme al invento se pueden preparar unos concentrados de pigmentos, que en el caso de los pigmentos inorgánicos contienen, en 100 g del concentrado de pigmento, de 40 g a 70 g del pigmento, de 5 a 20 g de la resina de condensación, eventualmente hasta 10 g de un agente humectante y hasta 10 g de un disolvente; que en el caso de pigmentos orgánicos, 100 g del concentrado de pigmento contienen de 20 g a 40 g del pigmento, de 5 g a 40 g de la resina de condensación, así como eventualmente hasta 10 g de un agente humectante y hasta 10 g de un disolvente; en el caso de concentrados de pigmentos que contienen negro de carbono, la composición, referida a 100 g del concentrado, es ventajosamente de 15 g a 30 g de negro de carbono, de 10 g a 30 g de la resina de condensación, eventualmente de hasta 10 g de un agente humectante y de hasta 10 g de un disolvente. En este caso, se completa en cada caso mediante adición de agua hasta la masa total de 100 g.

Los siguientes Ejemplos ilustran el invento, sin limitarlo en su extensión.

En los siguientes Ejemplos, al igual que en el texto precedente, todos los datos con la unidad “%” significan proporciones en masa, siempre y cuando que no se indique otra cosa distinta. Las “partes” son siempre partes en masa, los datos de concentraciones en “%” son proporciones en masa del material disuelto en la solución.

Ejemplos

1 Preparación de los copolímeros AI hasta AIV y de los poliésteres BV y BVI

1.1. Preparación del copolímero AI

30 partes de ácido graso de aceite de linaza y 5 partes de xileno se calentaron a 135°C hasta 140°C. A esta temperatura se añadió uniformemente en el transcurso de 6 a 8 horas simultáneamente una mezcla de 32 partes de metacrilato de isobutilo, 6 partes de perbenzoato de terc.-butilo, 1 parte de peróxido de dibenzoilo (al 50% sobre ftalato de dicitclohexilo como soporte) y 5 partes de xileno. Después de haberse terminado la adición, se mantuvo la temperatura de reacción, hasta que una determinación del residuo proporcionó una conversión de polimerización de por lo menos 95%. El copolímero tenía un índice de acidez de 209 mg/g y un índice de Staudinger (en dimetil-formamida como disolvente) de 5,5 cm³/g.

1.2 Preparación de los copolímeros AII hasta AIV

Los copolímeros AII hasta AIV se prepararon de manera conocida mediante una polimerización en solución en isopropanol, correspondientemente a una proporción en masa calculada de materiales sólidos de 50%. Las relaciones cuantitativas de los monómeros empleados y los índices característicos de los copolímeros obtenidos se recopilan en la Tabla 1.

TABLA 1

Composición de los copolímeros

		Copolímero A			
		AI	AII	AIII	AIV
(A2)	Acrilato de etilo	-	-	-	25
	Acrilato de butilo	-	-	-	30
	Acrilato de 2-etil-hexilo	-	25	30	-
	Metacrilato de metilo	-	-	-	30
	Metacrilato de isobutilo	32	18	27	-
	Estireno	-	26	18,5	-
	Vinil-tolueno	6	-	-	-
(A1)	Ácido acrílico	-	31	-	15
	Ácido metacrílico	21	-	24,5	-
(A3)	Acido graso de aceite de linaza	41	-	-	-
	Índice de acidez en mg/g	209	241	160	117

Los números indicados en el caso de las sustancias empleadas son proporciones en masa en%, que se complementan en cada caso hasta 100%.

1.3 Preparación de los poliésteres BV y BVI (el componente B)

Mediante una condensación azeotrópica mediando adición de aproximadamente 50 g de tolueno como agente de arrastre, se prepararon los poliésteres BV y BVI. La condensación se llevó a cabo durante tanto tiempo hasta que el índice de acidez hubo descendido por debajo de 5 mg/g. La composición de los poliésteres (masas en g empleadas para la policondensación) se deduce de la Tabla 2.

TABLA 2

Composición de los poliésteres

	Poliéster BV	Poliéster BVI
Trimetilolpropano	118,0	118,0
Neopentilglicol	13,6	13,6
Anhidrido de ácido ftálico	-	391,0
Ácido adípico	100,0	-
Ácido graso de aceite de linaza	196,0	-
Cardura E 10	-	600,0
Índice de hidroxilo en mg/g	93,0	112,0

2 Preparación de las resinas de condensación (agentes dispersantes D1 hasta D7)

Ejemplos 2.1 hasta 2.7

Los copolímeros A y los poliésteres B se cargaron en las relaciones cuantitativas de acuerdo con la Tabla 3 dentro de un recipiente de reacción adecuado. La tanda se llevó, mediando agitación, gradualmente hasta una temperatura del circuito de 200°C y se mantuvo a esta temperatura durante tanto tiempo hasta que se hubo alcanzado el índice de acidez indicado. Después de la eliminación del disolvente, se ajustó la tanda con etilenglicol-monobutil-éter a una proporción en masa de materiales sólidos de 87% y se emulsionó en agua a 50°C mediando adición de N,N-dimetil-etanolamina. La cantidad de amina y de agua se escogió de tal manera que resultase un valor del pH de la emulsión de 8,2 a 8,8 y una proporción en masa de materiales sólidos de 35%. Las soluciones de los agentes dispersantes preparados de esta manera eran unos líquidos desde lechosos hasta transparentes.

TABLA 3

Preparación de las resinas de condensación AB

Ejemplo	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7
Agente dispersante	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7
Copolímero A	AI	AII	AIII	AIV	AI	AII	AIV
	60	50	90	80	70	65	75
Poliéster B	BV	BVI	BV	BVI	BVI	BV	BV
	40	50	10	20	30	35	25
Índice de acidez en mg/g	91	68	135	73	115	126	68

3 Ensayo técnico de barnices de los productos de condensación como agentes dispersantes para pigmentos

De acuerdo con los datos expuestos en la Tabla 4, las cantidades indicadas de los respectivos pigmentos se dispersaron en la siguiente formulación de agente dispersante en un molino de perlas y a continuación se sometieron a un ensayo de su capacidad de almacenamiento.

250,0	partes de un agente dispersante de los Ejemplos indicados, al 35% en agua
22,0	partes de Additol® VXW 6374 (agente humectante)
4,0	partes de Additol® VXW 4973 (agente antiespumante)
77,0	partes de agua
353,0	partes de la formulación para pastas de pigmentos.

TABLA 4

Pastas de pigmentos

Pigmento	Agente dispersante	Pigmento (partes)	Viscosidad después de 1 día en mPa s	Viscosidad después de 1 mes en mPa s	Ensayo de almacenamiento
P1 ® amarillo Hostaperm H4G	D1	88,0	580	460	e.o.
P2 ® anaranjado Novoperm HL 70	D2	80,0	504	920	e.o.
P3 ® rosa Hostaperm E	D3	40,0	500	560	e.o.
P4 ® verde Hostaperm 8 G	D4	80,0	595	616	e.o.
P5 ® KRONOS 2310	D1	260,0	1.030	1.320	e.o.
P6 ® Bayferrox 130BM	D6	260,0	1.100	1.580	l.s.
P7 ® Printex U	D7	30,0	207	230	e.o.
P8 ® amarillo Paliotol L2140 HD	D5	80,0	580	710	e.o.
P9 ® rojo Paliotol L3910 HD	D2	80,0	530	503	e.o.
P10 ® verde Heliogen L8730	D4	50,0	280	296	e.o.

pigmento de la entidad Clariant Deutschland GmbH (1-4)

pigmento de la entidad Kronos Titan (5) pigmento de la entidad Bayer AG (6)

pigmento de la entidad Degussa AG (7) pigmento de la entidad BASF AG (8-10)

Ensayo de almacenamiento: Almacenamiento a la temperatura ambiente durante 3 meses**e.o.: en orden; l.s.: ligero sedimento**

Se puede reconocer que las pastas preparadas con los agentes dispersantes conformes al invento son estables en almacenamiento y tienen una alta capacidad de fijación de pigmentos.

4. *Ensayo de barnices*

Con la pasta de pigmento P2 y la pasta de pigmento P5 se prepararon unos barnices con diferentes agentes aglutinantes acuosos en la relación, indicada en la Tabla 5, de la masa del pigmento (m_p) a la masa del aglutinante (m_B).

TABLA 5

Barnices

Barniz n°	L1	L2	L3	L4	L5	L6
Agente aglutinante	a	b	c	d	B	a
Pasta de pigmento	P5	P5	P2	P5	P2	P2
m_p / m_B	1 : 1	1 : 1	0,2 : 1	1 : 1	0,2 : 1	0,2 : 1

El agente aglutinante a es una resina alquídica modificada con un compuesto acrílico, secante por oxidación, en forma de una emulsión acuosa (®Resydrol AY 586 w, de Cytec Surface Specialties Austria GmbH).

El agente aglutinante b es un sistema híbrido acrílico y alquídico, neutralizado con amoníaco, secante por oxidación, en forma de una emulsión acuosa (®Resydrol VAY 6278 w, de Cytec Surface Specialties Austria GmbH).

ES 2 294 523 T3

El agente aglutinante c es una resina alquídica no secante, modificada con una resina epoxídica, que después de la neutralización con una amina es diluible con agua ([®]Resydrol AX 246 w, de Cytec Surface Specialties Austria GmbH).

5 El agente aglutinante d es una emulsión de una resina acrílica neutralizada con una amina, con funcionalidad de hidroxilo, para sistemas de poliuretanos 2K (de dos componentes) ([®]Macrynal VSM 6285 w, de Cytec Surface Specialties Austria GmbH).

Con estos barnices se revistieron unas planchas de acero en un grosor de película húmeda de 150 μm .

10 En las planchas de ensayo de los barnices secantes por oxidación se determinaron el brillo y el velo con un goniorreflectómetro de la entidad BYK después de un almacenamiento durante 48 horas a la temperatura ambiente (TA (temperatura ambiente), 23°C), y la dureza de péndulo según König (DIN 53157) después de un almacenamiento durante un día o respectivamente siete días a la temperatura ambiente después de la aplicación. La estabilidad mecánica de los revestimientos se valoró en un grosor de capa seca de 30 μm a 35 μm después de un almacenamiento durante 15 7 días a la temperatura ambiente mediante ensayo de la penetración según la norma DIN EN 1520 y mediante ensayo del golpeo según la norma ASTM D 2794.

20 Las planchas de ensayo sobre la base de los tipos de curado en horno ([®]Resydrol AX 246) se ventilaron después de la aplicación durante 10 minutos, se secaron durante 10 minutos a 80°C y luego se curaron en horno durante 20 minutos a 130°C. Una hora después del curado en horno se llevaron a cabo los ensayos.

25 Las planchas de ensayo sobre la base del tipo de poliuretano 2K ([®]Macrynal VSM 6285 w) se ventilaron después de la aplicación durante 10 minutos y luego se secaron forzosamente durante 30 minutos a 80°C. Al día siguiente se llevaron a cabo los ensayos.

30 Como comparación se utilizó en cada caso una plancha de acero, que se había revestido con un barniz de comparación V1 hasta V5 pigmentado directamente (sin agente dispersante) del mismo agente aglutinante. Los resultados del ensayo de barnices se recopilan en la Tabla 6.

TABLA 6

Ensayo de barnices

Barniz de ensayo	Brillo (20°)	Velo	Dureza de péndulo en s		Ensayo mecánico
			después de 1 d	después de 7 d	
L1	72	2,16	24	38	0
V1	66	2,22	24	38	
L2	59	2,16	34	34	0
V2	54	2,12	30	34	
L3*	61	2,34	126	no determinada	+
V3*	52	2,38	139	no determinada	
L4	82	2,09	138	136	0
V4	81	2,14	146	146	
L5	89	2,68	36	36	0
V5	88	259	40	39	

0: ninguna hay ninguna diferencia entre las muestras L y V

+: la muestra L es mejor hasta en un 10 % en el ensayo que la muestra V

++: la muestra L es mejor en más que un 10 % en el ensayo que la muestra V

-: la muestra L es peor hasta en un 10 % en el ensayo que la muestra V

--: la muestra L es peor en más que un 10 % en el ensayo que la muestra V

ES 2 294 523 T3

Ensayo de la resistencia frente a la corrosión

La comprobación de la resistencia frente a la corrosión se llevó a cabo por almacenamiento en agua a 40°C según la norma ISO 2812 T2, mediante la resistencia en armario húmedo (ensayo en condiciones tropicales) según la norma DIN 53210 y mediante el ensayo de niebla de atomización salina según la norma DIN EN ISO 7253 en una capa de imprimación protectora contra la corrosión, basándose en una emulsión híbrida acuosa de resinas epoxídicas y alquídicas (®Resydrol VAX 6267w, entidad Surface Specialties Austria GmbH).

Realización: A la mezcla de pigmentos de la tanda de molienda se le añadió la cantidad requerida del agente dispersante, a fin de alcanzar una consistencia bien molidable de la pasta. Si fuese necesario, se ajustó la viscosidad mediante adición de más cantidad de agua. La mezcla que contiene un pigmento se dispersó durante 30 minutos en un disolvedor, después de esto se completó la formulación de imprimación con la mezcla de sobrebarnizado, se homogeneizó durante 10 minutos y en caso necesario se ajustó con una cantidad adicional de agua a una viscosidad de 80 mPa.s hasta 120 mPa.s.

TABLA 7

Formulación de barniz para el ensayo de la corrosión

Tanda de molienda

Agua	10 partes	
Agente dispersante	véase más abajo	
®Bayferrox 130 FS	12,6 partes	pigmento 1)
®Heucophos ZPZ	38,1 partes	pigmento activado 2)
®Setacarb OG	27,7 partes	pigmento 3)
®Talkum AT extra	17,8 partes	pigmento 4)
®Additol XW 372	0,75 partes	agente antiespumante 5)

Mezcla de sobrebarnizado

®Additol VXW 6388	0,8 partes	agente espesante de PU 5)
®Resydrol VAX 6267	217,5 partes	5)

Fabricante:

1) Bayer AG, 2) Heubach, 3) Omya GmbH, 4) Norwegian Talc, 5) Surface Specialties Austria GmbH

Agentes dispersantes ensayados

El agente dispersante D1 conforme al invento (20 partes, al 35%) del Ejemplo 2.1 se empleó para el ensayo.

Como comparación la V1 se aplica por trituration directamente en el agente aglutinante (70 partes, al 40 %), llevándose a cabo el dispersamiento en un molino de perlas (duración 1 hora) a fin de conseguir un resultado suficiente del dispersamiento.

La comparación V2 es un agente dispersante aniónico sobre la base de un acrilato (10 partes, al 35%; ®Orotan 681, entidad Rohm & Haas).

La comparación V3 es un agente dispersante modificado con un poliéter (8,8 partes, al 40%, ®Byk 190, entidad Byk).

Para el almacenamiento en agua y el ensayo en un armario húmedo se extiende una película húmeda de 150 µm sobre chapas de Bonder EC, el período de tiempo de desecación antes del almacenamiento en agua fue de 24 horas, el ensayo en armario húmedo se llevó a cabo después de un período de tiempo de desecación de 1 semana. Para el

ES 2 294 523 T3

ensayo de atomización salina (según la norma DIN EN ISO 7253) se aplicó la capa de imprimación sobre una chapa Bonder EC revestida y después de una desecación de 1 semana, ésta fue provista de un corte de rejilla y se ensayó.

Resultados

Los resultados se recopilan en la Tabla 8.

TABLA 8

Resultados del ensayo de corrosión

Muestra	Almacenamiento en agua	Ensayo en armario húmedo	Ensayo de atomización salina
Ejemplo B1	++	++	+
Comparación V1	0	0	0
Comparación V2	--	-	0
Comparación V3	-	--	

Esquema de valoración:

0: ninguna diferencia entre la muestra y las muestras V1

+: la muestra es mejor hasta en un 10 % en el ensayo que la muestra V1

++: la muestra es mejor en más que un 10 % en el ensayo que la muestra V1

-: la muestra es peor hasta en un 10 % en el ensayo que la muestra V1

--: la muestra es peor en más que un 10 % en el ensayo que la muestra V1

A partir de estos resultados se puede reconocer que es posible, con los agentes dispersantes conformes al invento, preparar una serie de las más diferentes pastas de pigmentos pobres en disolventes y pigmentar barnices resistentes frente a la corrosión con un resultado excelente, sin influir negativamente sobre el perfil de propiedades técnicas de aplicaciones del barniz.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de resinas de condensación AB diluibles con agua como agentes dispersantes para pigmentos, teniendo las resinas de condensación un índice de acidez de 20 mg/g a 180 mg/g y siendo obtenibles éstas mediante condensación de unos componentes A, que contienen grupos de ácidos, con un índice de acidez de 30 mg/g a 240 mg/g, escogidos entre unos copolímeros de monómeros insaturados olefinicamente y de compuestos obtenidos mediante dimerización u oligomerización de ácidos carboxílicos alifáticos insaturados, por una parte, y de poliésteres B, que contienen grupos hidroxilo, con un índice de hidroxilo de 20 mg/g a 300 mg/g y con una masa molar media numérica M_n de 500 g/mol a 5.000 g/mol, y la proporción en masa del componente A en la mezcla de reacción para la síntesis de las resinas de condensación AB es de 30% a 90% y la del componente B es de 70% a 10%, con la condición de que la suma de las proporciones en masa de los componentes sea siempre de 100%.

2. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque como componente A que contiene grupos de ácidos se emplea un copolímero, que es obtenible mediante una polimerización en común de monómeros A1 que contienen grupos de ácidos y de monómeros A2 insaturados, sin grupos de ácidos.

3. Utilización de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada** porque los monómeros A1 insaturados olefinicamente llevan por lo menos un grupo de ácido.

4. Utilización de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada** porque los monómeros A1 insaturados olefinicamente llevan por lo menos un grupo carboxilo.

5. Utilización de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada** porque los monómeros A1 que contienen grupos de ácidos se escogen entre ácidos carboxílicos insaturados en α,β , con 3 a 13 átomos de carbono y ésteres monoalquílicos de ácidos dicarboxílicos insaturados en α,β con 1 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo.

6. Utilización de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada** porque la proporción en masa de los monómeros A1 en la mezcla de los monómeros A1 y A2 es de 10% a 33%.

7. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque los poliésteres B que contienen grupos hidroxilo se componen de alcoholes alifáticos bivalentes B1 y de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos B2.

8. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque las resinas de condensación AB se neutralizan antes de la mezcladura con pigmentos, y se dispersan en agua.

9. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque las resinas de condensación AB se mezclan con pigmentos en una relación de masas de 30 g a 300 g de pigmento por 100 g de la resina de condensación.