



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 265 683**

51 Int. Cl.:
C09D 9/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **99910566 .1**

86 Fecha de presentación : **19.03.1999**

87 Número de publicación de la solicitud: **1064334**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.01.2001**

54 Título: **Composición acuosa para eliminar revestimientos.**

30 Prioridad: **19.03.1998 GB 9805930**
10.08.1998 GB 9817377

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2007

73 Titular/es: **Eco Solutions Limited**
Summerleaze House, Church Road
Winscombe, North Somerset BS25 1BH, GB

72 Inventor/es: **Chivers, Ivor, M. y**
Reynolds, Paul, A.

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

ES 2 265 683 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición acuosa para eliminar revestimientos.

5 La presente invención se refiere a una composición acuosa para eliminar revestimientos orgánicos de una superficie.

La solicitud de patente PCT No. WO 97/24409 (Eco Solutions Limited) (cuya descripción se incorpora aquí solo con fines de referencia) describe una composición predominantemente acuosa para plastificar o reblandecer pintura, barniz y revestimientos similares antes del decapado del revestimiento de una superficie, que comprende preferente-
10 mente:

(a) una cantidad eficaz de una mezcla de (a1) al menos un compuesto no tóxico de fórmula I



20 en donde R, R¹ y R², que pueden ser iguales o diferentes, representan grupos alquilo inferior, fenilo o alquil(inferior) fenilo, y (a2) al menos un éster de alquilo inferior no tóxico (incluyendo un diéster) de un ácido carboxílico C₂₋₂₀ o al menos un alcohol C₄₋₁₂ no tóxico;

25 (b) una cantidad eficaz de al menos un surfactante para permitir que la composición exista como una emulsión estable, siendo seleccionado el surfactante o los surfactantes entre copolímeros en bloque no iónicos, solubles en agua, de más de un óxido de alquileo; y

(c) agua en una cantidad suficiente para constituir la porción principal de la composición.

30 La solicitud de Patente japonesa Kokai No. 55-157740 (1980) (Ube Kyosan K.K.) (cuya descripción se incorpora aquí solo con fines de referencia) describe una composición predominantemente acuosa, descrita como un detergente líquido, para eliminar una variedad de manchas y revestimientos en superficies duras, que comprende de 1 a 20% en peso de diéster de ácido succínico, de 0,1 a 5 (pero sin incluir 5) % en peso de surfactante aniónico, de 1 a 40% en peso de surfactante no iónico y de 60 a 95% en peso de agua.

35 En EP-A-0294041 (Minnesota Mining and Manufacturing Company) (cuya descripción se incorpora aquí solo con fines de referencia) se describe una composición predominantemente acuosa para eliminar revestimientos tal como pintura, que contiene hasta 50% en peso aproximadamente de ésteres de ácidos dibásicos, pequeñas cantidades de agentes espesantes (mezclas de arcilla/celulosa) y al menos 50% en peso aproximadamente de agua, junto con otros
40 ingredientes tales como surfactantes.

La EP-A-0407952 (Georg Scheidl Jr. GmbH) (cuya descripción se incorpora aquí solo con fines de referencia) describe una composición acuosa viscosa, pastosa o de tipo gel, de la cual se dice que es una mejora de las composiciones de EP-A-0294041, en donde los "disolventes" reblandecedores de pintura constituyen en general de 20 a 60% en peso
45 de la composición, con preferencia de 30 a 45%, siendo el resto de la composición una solución acuosa de surfactantes comunes con uno o más espesantes también comunes. Los ésteres dibásicos son indicados generalmente como posibles "disolventes", aunque ninguno de ellos se menciona de manera específica. Como ejemplo de un espesante común se menciona Laponite RD (ejemplos G, H e I).

50 Las composiciones del estado de la técnica descritas anteriormente presentan limitaciones desde el punto de vista comercial. Los componentes activos y surfactantes son productos químicos especiales no disponibles a escala mundial. Como resultado, puede ser conveniente transportar las composiciones con el fin de suministrarlas a países menos industrializados. El alto contenido en agua es indeseable ya que es evidentemente ineficaz transportar grandes cantidades de agua por aire, tierra o mar. Por otro lado, hasta ahora no ha sido posible obtener una composición con un contenido
55 en agua más bajo y que tenga una actividad igual o mejor que los eliminadores de revestimientos tradicionales a base de disolventes (por ejemplo, cloruro de metileno).

La DE-A-3438399 (Chemische Werke Kluthe GmbH % Co) (cuya descripción se incorpora aquí solo con fines de referencia) describe en general un agente acuoso para decapar pintura que contiene ésteres de metilo y/o etilo y/o propilo y/o butilo de ácido succínico y/o ácido glutárico y/o ácido adípico y proporciona un ejemplo (ejemplo 1) de dicha composición en donde existe un total de 66% en peso de ésteres de ácidos dibásicos (succinato de dimetilo, glutarato de dimetilo y adipato de dimetilo), 2% en peso de un agente espesantes orgánico (acetobutirato de celulosa) y 5% en peso de agua, junto con otros ingredientes tales como surfactantes. Sin embargo, y como se pone de manifiesto por los datos contenidos en EP-A-0294041, dicha composición es menos eficaz que un decapante de pinturas a base
65 de cloruro de metileno convencional.

La EP-A-064880 (Qyentos Corporation) (cuya descripción se incorpora aquí solo con fines de referencia) describe otras composiciones acuosas que utilizan niveles bastante bajos de agua y niveles altos de componentes activos y

ES 2 265 683 T3

vehículos orgánicos (por ejemplo, succinato de dimetilo, adipato de dimetilo y glutarato de dimetilo) dispersados en agua por medio de surfactantes. Como surfactantes potenciales se mencionan en general agentes de superficie activa no iónicos del tipo de adición de óxido de alquileo (óxido de etileno u óxido de propileno).

5 Ninguno de estos documentos del estado de la técnica ofrece un fluido de limpieza concentrado que pueda constituir un concentrado apropiado para su transporte antes de la dilución con agua, para proporcionar una formulación diluida con retención de su actividad.

10 Por tanto, en el caso de preparados de uso doméstico o comerciales que reblandecen o eliminan un revestimiento orgánico tal como pintura, barniz, grasa, tinta o suciedad, sigue existiendo la necesidad de disponer de un fluido concentrado que preferentemente sea transparente y no forme estrías, eficaz contra una amplia variedad de revestimientos y capaz, si se desea, de ser diluida y opcionalmente espesado sin una pérdida importante de su actividad.

15 De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición acuosa para reblandecer o eliminar revestimientos orgánicos, cuya composición comprende:

(a) una mezcla de (a1) al menos un compuesto no tóxico de fórmula I



25 en donde R, R¹ y R², que pueden ser iguales o diferentes, representan grupos alquilo inferior, fenilo o alquil(inferior) fenilo, y (a2) al menos un éster de alquilo inferior no tóxico de un ácido carboxílico C₂₋₂₀ o al menos un alcohol C₄₋₁₂ no tóxico;

30 (b) al menos un surfactante para permitir que la composición exista como una emulsión estable, siendo seleccionado el surfactante o los surfactantes entre copolímeros en bloque no iónicos, solubles en agua, de más de un óxido de alquileo; y

(c) agua;

35 caracterizada porque el componente (c) (agua) está presente en una cantidad menor de 50% en peso y/o volumen de componente (a) y porque la composición existe como una microemulsión estable.

40 Debe apreciarse que la frase “emulsión estable” o “microemulsión estable” aquí utilizada se refiere en particular a una emulsión o microemulsión que es estable con respecto a la separación en fases no emulsionadas durante un período de tiempo normalmente requerido para dicha composición, normalmente unas cuantas semanas o meses. El término “microemulsión” se refiere a emulsiones, incluyendo suspensiones y dispersiones, en donde las gotitas emulsionadas son de un tamaño menor de alrededor de 0,1 μm, de manera que no se produzca opacidad alguna.

45 El término “alquilo inferior” se refiere aquí a grupos alquilo que contienen hasta 8 átomos de carbono, por ejemplo, grupos metilo, etilo, n-propilo, s-propilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo, pentilo y hexilo. Dichos grupos alquilo pueden estar opcionalmente mono- o poli-sustituídos, por ejemplo, por uno o más sustituyentes seleccionados entre halo, nitro, amino, alquil(C₁₋₄)amino, dialquil(C₁₋₄)amino, hidroxilo, alcoxi C₁₋₄, carboxi, alquil(C₁₋₄)carbonilo, alcoxi(C₁₋₄)carbonilo, alcanoil(C₂₋₄)oxi, alquil(C₁₋₄)carbamoilo, arilo y cicloalquilo o sales derivadas de los mismos. Las porciones fenilo de los compuestos de fórmula I pueden estar opcionalmente mono- o poli-sustituídas de manera similar.

50 La expresión “no tóxico” aquí utilizada se refiere a un nivel de toxicidad aceptablemente bajo cuando está presente un compuesto en una cantidad eficaz, pero no necesariamente la ausencia completa de efectos tóxicos. En particular, los compuestos que tienen solo un efecto tóxico temporal y no son perjudiciales de manera permanente e importante, serán considerados aquí como “no tóxicos”. Efectos tóxicos particulares que han de ser evitados en las composiciones de la presente invención son los efectos de carcinogenicidad, teratogenicidad y mutagenicidad.

60 El compuesto de fórmula I que constituye el componente (a1) de la composición preferida es con preferencia soluble en agua o miscible en agua, si es necesario con la asistencia de agentes solubilizantes, pero se pueden emplear compuestos insolubles o no miscibles siempre que los mismos sean emulsionables o puedan suspenderse, si es necesario con la ayuda de agentes emulsionantes y/o agentes de suspensión.

Como un compuesto preferido de fórmula I se puede citar concretamente el fosfato de trietilo (R=R¹=R²=etilo), el cual se ha comprobado que exhibe una alta actividad, no es tóxico (dentro de la definición anterior) y es miscible en agua.

65 El éster de ácido carboxílico que constituye el componente (a2) de la composición preferida es con preferencia un éster de alquilo inferior de un ácido alquil(C₂₋₂₀)mono- o poli-carboxílico de cadena lineal y total o parcialmente saturado. Esteres particularmente preferidos incluyen ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos mono-, di- o tribásicos

ES 2 265 683 T3

de cadena lineal, total o parcialmente saturados, tales como, por ejemplo, ácidos alcanóicos, alcanodioicos o alcanotrioicos C₂₋₁₀, más particularmente ácidos alcanóicos C₂₋₈ tal como ácido acético, ácidos alcanodioicos C₄₋₈ tal como ácido succínico (ácido butanodioico), ácido adipico (ácido hexanodioico) o ácidos alcanotrioicos C₄₋₈. Los grupos alquilo que forman los ésteres se pueden elegir adecuadamente entre grupos alquilo inferior, más particularmente metilo, etilo, propilo, n-butilo y octilo. Las porciones alquilo del éster del componente (a2) pueden estar opcionalmente mono- o poli-sustituidas, por ejemplo, por uno o más sustituyentes seleccionados entre halo, nitro, amino, alquil(C₁₋₄) amino, di-alquil(C₁₋₄)amino, hidroxilo, alcoxi C₁₋₄ y alcanoil(C₂₋₄)oxi o sales derivadas de los mismos. Esteres particularmente preferidos incluyen succinato de dimetilo, succinato de dietilo, adipato de dimetilo, triacetin (triacetato de 1,2,3-propanotriol), citrato de tri-n-butilo, acetato de n-octilo, octanoato de metilo o mezclas de los mismos.

El alcohol C₄₋₁₂ que constituye el componente (a2) de la segunda composición preferida es con preferencia un alcohol C₄₋₁₀ ramificado y más preferentemente un alcan-1-ol que tiene una función hidroxilo y al menos una (preferentemente una) cadena lateral alquilo en la posición 2. Un alcohol particularmente preferido de este tipo es 2-etil-1-butanol.

El componente (a2) es en general pobremente soluble o insoluble en la composición acuosa. Por tanto, este componente está presente en general principalmente en la fase "oleosa" de la emulsión.

Un requisito de la invención es que la composición exista como una microemulsión estable. Sin embargo, la naturaleza de la emulsión no es necesariamente la misma de un lado a otro de todo el intervalo de dilución. Por ejemplo, a bajos niveles de agua, puede existir una microemulsión de "agua en aceite", mientras que a niveles de agua más elevados, la forma de la microemulsión puede ser de "aceite en agua" o un híbrido en donde pueden darse ambas formas. Tras una dilución sustancial para proporcionar la composición predominantemente acuosa de WO 97/24409, se comprueba que el estado de la microemulsión cambia habitualmente a una emulsión (no micro) de aceite en agua.

El componente surfactante (b) se elige entre un copolímero o copolímeros en bloque no iónicos, solubles en agua, de más de un óxido de alquileo. Los copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno son particularmente adecuados, ya que estos pueden proporcionar una amplia gama de efectos de emulsificación y dispersión, funcionando también de manera opcional como agentes gelificantes. Dichos copolímeros surfactantes tienen habitualmente un peso molecular aproximado del orden de 8000 a 16000 (por ejemplo, alrededor de 12000) y un índice hidroxilo aproximado del orden de 5 a 15 mg KOH/g aproximadamente, por ejemplo, alrededor de 8,5-11,5 mg KOH/g. Son particularmente preferidos los copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno en donde la proporción (x) del hidrófilo de polioxietileno en el copolímero (expresado como un porcentaje en peso) está relacionada aproximadamente con el peso molecular (y) del hidrófobo de polioxipropileno, a través de la fórmula:

$$y \geq 5000 - 40x$$

Dichos copolímeros tienen en general un valor HLB del orden de 20 a 28 aproximadamente, determinado por vía cromatográfica. Pueden citarse como surfactantes particularmente preferidos del componente (b) los surfactantes Synperonic PE (TM) solubles en agua (ICI, England), por ejemplo, de la serie F (que hace referencia a su apariencia escamosa).

El surfactante se puede usar adecuadamente en combinación con un cosurfactante tal como un alcohol orgánico simple, adecuadamente un alcohol alquílico C₁₋₁₀, por ejemplo un alcohol C₄₋₈ tal como hexan-1-ol. Los cosurfactantes mejoran la resistencia y estabilidad de la microemulsión producida por el componente surfactante (b) y ayudan a reducir el espumado de la composición.

Es sumamente preferible, por motivos de seguridad, que los componentes orgánicos de la composición tengan un punto de inflamabilidad relativamente alto (es decir, muy por encima de las temperaturas operativas normales). También es preferible, por conveniencia, que los componentes orgánicos de la composición sean líquidos en todo el intervalo de temperaturas operativas normales.

La composición puede incluir otros componentes según se desee. Tales otros componentes pueden incluir cargas, aglutinantes, agentes estabilizantes, colorantes y biocidas, todos ellos convencionales. Sin embargo, es preferible que no estén presentes cantidades importantes de componentes adicionales, es decir, que las composiciones de la invención consistan esencialmente en los componentes (a), (b) y (c) como se han definido anteriormente.

La composición contiene con preferencia volúmenes sustancialmente iguales de los componentes (a1) y (a2). Se ha comprobado de manera sorprendente que esto mejora la formación de una microemulsión transparente estable, incluso a niveles de agua muy bajos en donde la formación de emulsiones de cualquier descripción llega a ser difícil.

La cantidad de agua (componente c) es menor de 50% en peso y/o volumen, más normalmente menor de 40%, con preferencia menor de 30% y con suma preferencia de 15 a 25% en peso y/o volumen de componente (a).

El componente (a) está presente adecuadamente en una cantidad de hasta 90% en volumen aproximadamente de la composición total. Más preferentemente, y como ya se ha mencionado, los compuestos (a1) y (a2) deberán estar ambos presentes en volúmenes aproximadamente iguales, por ejemplo cada uno de ellos hasta 45% en volumen aproxima-

ES 2 265 683 T3

damente de la composición total, más preferentemente hasta 40% en volumen aproximadamente de la composición total. Para fines de transporte comercial, es conveniente transportar la composición en o cerca de esta concentración máxima preferida del componente (a).

5 El componente surfactante (b) está presente normalmente en una cantidad de hasta 10% en peso aproximadamente de la composición total, más preferentemente en una cantidad de 2 a 4% en peso aproximadamente. Los cosurfactantes menores, tal como hexanol, pueden constituir hasta 20% en peso aproximadamente del componente surfactante, más preferentemente 5% en peso aproximadamente.

10 Cualesquiera otros componentes menores constituirán habitualmente hasta 10% en peso aproximadamente de la composición, más preferentemente hasta 6% en peso aproximadamente.

15 Si se desea, la composición de la presente invención puede ser diluida con agua a los niveles de dilución descritos en WO 97/24409 sin, en muchos casos, pérdida sustancial de su actividad. Alternativamente, la composición se puede utilizar en su estado no diluido.

20 Podrá apreciarse que la composición, en la que se mantiene una microemulsión estable a concentraciones de componentes orgánicos excepcionalmente altas, es enormemente desusual y sorprendente. Sin que ello suponga una limitación a cualquier teoría en particular, se cree que se presenta una interacción sinérgica entre los componentes (a1) y (a2), implicando probablemente el efecto de repartición descrito para la composición diluida en WO 97/24409. A través de un mecanismo que todavía no se comprende, los componentes (a), (b) y (c) cooperan en la presente invención para causar una microemulsión estable que tiene un poder eficaz para eliminar/reblandecer revestimientos como tal y que retiene sustancialmente su estabilidad en emulsión (normalmente con gotitas de emulsión algo más grandes, conduciendo ello a una opacidad algo mayor) y con poder de eliminación/reblandecimiento de revestimientos tras la dilución con agua, por ejemplo, a los niveles de dilución descritos en WO 97/24409.

25 Las composiciones de la presente invención deberán prepararse en general con ciertas precauciones, con el fin de conseguir la microemulsión estable requerida. Deberá seguirse el método de preparación general descrito en WO 97/24409, con las siguientes modificaciones.

30 Como en el estado de la técnica, el agua y los componentes surfactantes se mezclan en primer lugar y en la presente invención se mezcla preferentemente al principio la totalidad del agua con los componentes surfactantes. Además, también deberán mezclarse preferentemente al principio cualesquiera otros componentes menores (por ejemplo, biocidas) con los componentes surfactantes.

35 Esta mezcla inicial tendrá lugar preferentemente de forma lenta, con agitación, para disolver completamente los disolventes surfactantes. Esto producirá una solución concentrada de surfactantes que contiene hasta 40% en peso aproximadamente del surfactante, más preferentemente entre 15 y 30% en peso aproximadamente.

40 A esta solución se añade entonces un exceso en volumen grande, por ejemplo, de 1 a 5 aproximadamente, más preferentemente de alrededor de 4, veces su propio volumen, de componente (a), con preferencia como partes-volumenes sustancialmente iguales de los componentes (a1) y (a2), de nuevo lentamente y con agitación.

45 Los componentes (a1) y (a2) se añaden habitualmente por separado, primero el componente menos soluble, hasta que se forma una emulsión. A tales bajos niveles de agua, pueden presentarse fases gelificadas y sistemas multifásicos (por ejemplo, líquido/sólido, líquido/gel, líquido/líquido, gel/sólido) en diversas etapas durante la adición de los componentes (a1) y (a2). Sin embargo, a medida que se aproximan las proporciones finales de los componentes (a1) y (a2) tras la adición del segundo de los componentes, la microemulsión se estabilizará y se detendrá entonces la adición del componente.

50 Con frecuencia es deseable agitar aún más la mezcla, para asegurar una mezcla y emulsificación completas.

55 Las composiciones de la presente invención se pueden emplear como tales o se pueden diluir con agua bajo condiciones de agitación y opcionalmente espesadas para producir composiciones de acuerdo con WO 97/24409. Los materiales y métodos para conseguir dicho espesado se describen a fondo en WO 97/24409 y no se repetirán aquí.

60 En forma concentrada, las composiciones de la presente invención se pueden emplear para reponer los agentes activos en baños de decapado de pintura, laca y barniz, en los cuales se sumergen los artículos para reblandecer y eliminar la pintura, etc, y que utilizan composiciones sin espesar de acuerdo con WO 97/24409.

65 Alternativamente, las composiciones concentradas de la presente invención se pueden espesar sin dilución previa, para producir composiciones acuosas espesadas altamente activas para eliminar revestimientos orgánicos de una superficie.

El espesado de una microemulsión estable que contiene los componentes (a1) y (a2) a niveles de agua menores del 50% no es necesariamente una tarea sencilla, en el caso de que deban retenerse las propiedades de estabilidad, actividad y otras propiedades deseables de la microemulsión.

ES 2 265 683 T3

Sin embargo, se ha comprobado de manera sorprendente que a través de una selección cuidadosa de los agentes controladores de la reología (espesantes) utilizados, la microemulsión estable de la presente invención se puede espesar de un modo eficaz sin pérdida de estabilidad o actividad.

5 En particular, el agente controlador de la reología deberá seleccionarse entre los siguientes:

1. tixótrpos a base de aceite de ricino hidrogenado, amida-modificado;
2. aditivos reológicos orgánicos a base de poliamidas;
- 10 3. combinaciones de sílices ahumadas (pirógenas) y agentes antisedimentantes céreos poliméricos; y
4. mezclas de los anteriores.

15 Como ejemplos de tixótrpos a base de aceite de ricino hidrogenado, amida-modificado, adecuados, se citan en particular tixótrpos en polvo micronizado, blancos o blanquecinos, adecuados para sistemas a base de disolventes, que tienen una solubilidad limitada en el disolvente y una tendencia a hincharse en cierto grado en el disolvente. La suspensión resultante de partículas tixotrópicas finamente divididas y uniformemente hinchadas, forma una red de soporte para la composición espesada. Uno de tales agentes controladores de la reología que ha resultado ser particularmente adecuado es CRAYVALLAC MT (marca registrada) suministrado por Cray Valley Limited, Newport, UK (tel: + 44 1633 440356).

25 Como ejemplos de aditivos reológicos orgánicos poliamídicos adecuados se mencionan en particular los aditivos a base de aceite de ricino no hidrogenados, carentes de organoarcillas, micronizados, blancos o blanquecinos (por ejemplo, ceras de poliamida) adecuados para sistemas a base de disolventes, que tienen características tixotrópicas controladas y buena resistencia al corrimiento, al tiempo que mantienen buenas propiedades de flujo e igualación y aplicación, tal como se incorporan en la composición espesada. Uno de tales aditivos que ha comprobado ser particularmente adecuado es CRAYVALLAC SUPER (marca registrada) suministrado por Cray Valley Limited, Newport, UK (tel: + 44 1633 440356).

30 Como ejemplos de combinaciones adecuadas de sílices ahumadas y agentes antisedimentantes a base de ceras poliméricas se mencionan en particular los aditivos antisedimentantes de ceras poliméricas líquidas, blancas o blanquecinas, empleados en asociación con una cantidad suficiente de polvo de sílice ahumada (pirógena) para ajustar la reología a las características deseadas. Las proporciones precisas de los componentes pueden ser determinadas fácilmente por el experto en la materia. Como sílices ahumadas, se prefieren en general las calidades hidrófobas. Dichas sílices no son sustancialmente humectadas por agua y, en forma de polvo, tienden a flotar en el agua. Se caracterizan por un número reducido de grupos silanol (Si-OH) en la superficie (habitualmente menos de alrededor de 40% del número presente en la superficie de sílices ahumadas hidrófilas), con el resto convertido a formas modificadas hidrófobas tales como formas dialquilsililadas (por ejemplo, Si-O-Si(CH₃)₂). Las sílices ahumadas son disponibles como polvos blancos finos, secas o en un líquido vehículo, teniendo un tamaño medio de partículas primarias normalmente del orden de 5 a 20 nm aproximadamente. Una de tales combinaciones de cera y sílice que ha resultado ser particularmente adecuada es M-P-A 2000X (marca registrada) suministrada por NL chemicals, Hightstown, New Jersey, USA (tel: +1 609 443 2500) (cuando se emplea como una cera sólida blanca después de separar por evaporación el disolvente vehículo en el cual se suministra, o bien alternativamente en disolventes) en asociación con una cantidad suficiente de una sílice ahumada tal como HDK-NZO (marca registrada) suministrada por Wacker o AEROSIL (calidad hidrófoba) suministrado por Degussa AG (tel: + 49 6181 59 32 49).

45 El agente controlador de la reología, cuando está presente, se emplea adecuadamente en una cantidad de hasta 8% en peso aproximadamente, por ejemplo alrededor de 5%. Con preferencia se emplea una operación de mezcla a elevado esfuerzo cortante y la subida de temperatura resultante deberá ser controlada para que no sea mayor de 60°C aproximadamente, con preferencia 50-55°C.

55 La composición espesada según la presente invención existe preferentemente como un material de tipo gel espeso, blanco o blanquecino, capaz de soportar su propio peso y proporcionar capas espesas sobre una superficie vertical. Después de aplicarse a la superficie vertical, la composición no se seca rápidamente y puede ser separada fácilmente por lavado o frotado, junto con el material de revestimiento degradado, o se puede eliminar mediante raspado o cepillado mecánico relativamente suave.

60 Tanto en forma concentrada como en forma diluida, las composiciones de la presente invención presentan la siguiente utilidad:

1. Son activas en el reblandecimiento o plastificación de pinturas, barnices y lacas antes del decapado de las mismas de una superficie.
- 65 2. Son activas a la hora de eliminar de superficies muchas formas de manchas, marcas o revestimientos finos de naturaleza orgánica, por ejemplo aceites degradados/resinificados, pintura pulverizada (por ejemplo, grafitis), alquitranes, tintas, tintas de marcadores mágicos, alimentos, grasas, suciedad y secreciones de animales.

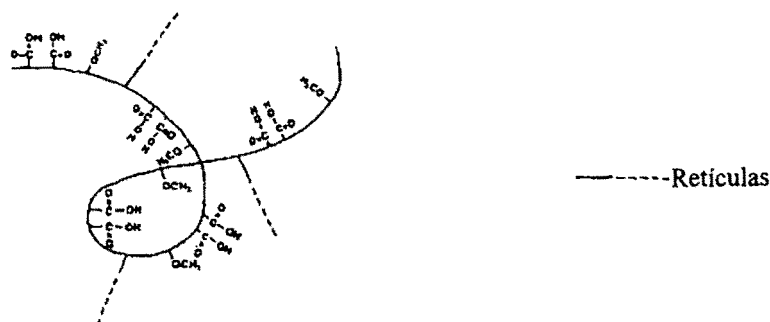
ES 2 265 683 T3

3. Son activas a la hora de limpiar o restaurar utensilios y accesorios que han llegado a quedar contaminado con los revestimientos y materiales similares ya mencionados, por ejemplo brochas y rodillos de pintar después de realizar el pintado.

5 Existe una necesidad general para disponer de un fluido de rápida actuación, fácilmente aplicable, para eliminar revestimientos orgánicos difíciles, tal como pintura de grafitis o tinta. En este campo, un requisito particular es que la composición deberá espesar en un grado que impida el corrimiento inmediato por una superficie vertical, que al mismo tiempo sea pulverizable desde un recipiente a presión o presurizable y que actúe rápidamente de manera que el fluido y el revestimiento degradado puedan ser eliminados por lavado o frotado muy poco después de aplicar el fluido. El recipiente presurizable puede ser, por ejemplo, un simple recipiente pulverizador manual de uso doméstico en donde se genera una pulverización a baja presión por el hecho de aplicar presión con la mano.

15 Se ha comprobado de manera sorprendente que las composiciones tanto de la presente invención como de WO 97/24409 pueden ser espesadas de un modo eficaz para utilizarse como fluidos de rápida actuación y fácilmente aplicables (por ejemplo, pulverizables) para eliminar revestimientos orgánicos difíciles tales como pintura de grafitis o tinta, mediante el uso de un agente controlador de la reología, hidrófilo (espesante) seleccionado del grupo consistente en copolímeros de viniléter/anhídrido maleico hidrolizables, no acrílicos, reticulados.

20 Ejemplos particulares de dichos copolímeros incluyen copolímeros de alquilo (por ejemplo alquilo C_{1-4} tal como metilo) viniléter/anhídrido maleico, reticulados con un alcadieno tal como 1,9-decadieno. Tras la hidrólisis con agua, los anillos de anhídrido maleico son hidrolizados para proporcionar grupos diácido libres y el polímero tiene la siguiente representación esquemática (II):



Sumamente preferidos son aquellos polímeros disponibles como polvos blancos o blanquecinos que tienen un contenido en humedad menor de alrededor de 10% y un tamaño de partícula menor de alrededor de 1.000 μm .

45 Los copolímeros de viniléter/anhídrido maleico son ácidos tras el contacto con agua y se ajustan adecuadamente a una viscosidad máxima entre pH 3 y pH 8 (por ejemplo, pH 7 aproximadamente) por adición de una base.

La emulsión espesada de la presente invención exhibe un comportamiento de dilución por esfuerzo cortante, mostrando habitualmente un alto valor de elasticidad o resistencia inicial al flujo.

50 Los valores de elasticidad preferidos (Brookfield) en un sistema de gel a escala de laboratorio, empleando dichos agentes espesantes y conteniendo en suspensión 0,25% de sólidos de arena (gel neutralizado a pH 7 con hidróxido sódico) son del orden de 2.100 a 2.600 aproximadamente (intervalo de temperatura 55-28°C respectivamente), más particularmente de 2.200 a 2.500 dinas/cm²; en un sistema de gel que contiene en suspensión 0,75% de sólidos de arena (gel neutralizado a pH 7 con hidróxido sódico), los valores de elasticidad preferidos (Brookfield) son de 5.800 a 6.600 aproximadamente (intervalo de temperatura 55-28°C respectivamente), más particularmente de 5.900 a 6.500 dinas/cm². En todos los casos, la arena queda en suspensión de manera indefinida, sin pérdida de la suspensión en el transcurso del tiempo.

60 Uno de tales espesantes particularmente preferido es STABILEZE (RTM) 06, suministrado por International Speciality Products, UK (tel: + 44 161 998 1122). Una alternativa, pero menos preferible, de dicho espesante es STABILEZE (RTM) QM, suministrado por la misma fuente.

65

ES 2 265 683 T3

Ejemplo 1

Composición concentrada sin espesar de adipato de dimetilo/fosfato de trietilo

5 Para un lote de 1 litro aproximadamente se utilizó la siguiente formulación:

Compuestos activos:

Fosfato de trietilo (componente a1) 400 cm³

10 Adipato de dimetilo (componente a2) 400 cm³

Surfactante (Compuesto b)

Synperonic (RTM) F127 40 g

15 Co-surfactante:

Hexan-1-ol 1 cm³

20 Biocida:

Germaben (TM) (Blagdon Chemicals, England) 1 cm³

Otros:

25 Agua (componente c) 160 cm³

Método de preparación

30 En un recipiente de gran diámetro se preparó una solución surfactante concentrada. Al recipiente se añadió primero el agua, seguido por el hexan-1-ol y luego se añadió lentamente el biocida con agitación empleando un agitador de una sola paleta a baja velocidad o un agitador de paleta propulsora a baja velocidad.

35 Se añadió entonces el Synperonic F127 lentamente con agitación empleando el mismo agitador y se dejó que se disolviera por completo. La velocidad de agitación fue de alrededor de 300 rpm; el tiempo de adición mínimo fue de 30 minutos; el tiempo de agitación fue de al menos 12 horas.

40 A la solución surfactante resultante se añadió entonces el adipato de dimetilo muy lentamente con agitación (velocidad de agitación y aparato como se han descrito anteriormente). Una vez que se había añadido una pequeña cantidad de adipato de dimetilo, comenzó a formarse un gel muy espeso. La posterior adición lenta del adipato de dimetilo creó un gel más fluido hasta que, tras la adición de la última parte de adipato de dimetilo, se obtuvo un fluido transparente con partículas gelificadas. Estas partículas gelificadas no se dispersaron ni disolvieron tras el reposo.

45 Se añadió entonces lentamente el fosfato de trietilo, de nuevo con agitación. Después de una adición parcial, se observó cierta clarificación de las partículas gelificadas; después de otra adición, la clarificación continuó y se observó además una solución bifásica. Tras la adición de la última parte del fosfato de trietilo se obtuvo una microemulsión estable, transparente, similar al agua. Se continuó la agitación durante 15 minutos aproximadamente.

Se comprobó que la composición tenía los siguientes usos:

- 50
1. Se puede emplear como un concentrado para reponer los agentes activos en baños decapantes que utilizan composiciones no espesadas de acuerdo con WO 97/24409, ejemplo 1;
 2. Se puede diluir, por ejemplo en 4 veces aproximadamente, con agua para obtener una composición no espesada sustancialmente similar a la de WO 97/24409, ejemplo 1, la cual a su vez puede ser espesada empleando Laponite RD u otros agentes controladores de la reología en cantidades adecuadas, de acuerdo con la etapa final de WO 97/24409, ejemplo 2.
- 55

60 En ambos usos, la dilución de la microemulsión se traduce en la formación de una emulsión estable blanca como la leche, como ocurre en el ejemplo 1 de WO 97/24409. En ambos usos, es esencial la agitación cuando la microemulsión se añade al material diluyente.

Aún más:

- 65
3. La composición se puede emplear como un limpiador y/o reblandecedor sin espesar de superficies de pintura, barniz, laca, etc, particularmente en situaciones en donde una claridad como la del agua de la composición constituye una ventaja deseable superando el inconveniente comercial de una alta concentración orgánica y un bajo contenido en agua.

ES 2 265 683 T3

Ejemplo 2

Composición concentrada sin espesar de adipato de dimetilofosfato de trietilo

- 5 Se preparó un lote de 200 cm³ aproximadamente empleando los ingredientes y método del ejemplo 1 con la excepción de que, después de la adición del surfactante Synperonic F127, se tomaron 40 cm³ de la solución surfactante resultante y solo se añadieron 80 cm³ de cada uno del adipato de dimetilo y fosfato de trietilo a los 40 cm³ de la solución surfactante resultante tomada.
- 10 El producto y sus ventajas/usos son como se han expuesto en el ejemplo 1.

Ejemplo 3

- 15 *Composición concentrada espesada de adipato de dimetilofosfato de trietilo*

Se preparó un lote de 100 cm³ aproximadamente colocando 100 cm³ del producto del ejemplo 2 en un recipiente y agitando la composición con un agitador de alta velocidad Silverson equipado con un tamiz.

- 20 Una cantidad suficiente de la solución en xileno comercialmente suministrada del espesante de cera polimérica M-P-A-2000X se dejó secar al aire para separar el xileno y luego se añadieron lentamente al recipiente, 2,77 g de la cera resultante con agitación durante 30 minutos más para permitir que la cera se dispersara. Se observó una subida de temperatura a 45°C aproximadamente.
- 25 Se añadieron entonces 2 g de sílice ahumada HDK-NZO a la composición en el recipiente, de nuevo con agitación, y se continuó la agitación durante 15 minutos más.

- El producto es un fluido gelatinoso móvil blanco que no sedimenta y experimenta separación de fases tras el reposo. Sus propiedades en la limpieza/reblandecimiento de revestimientos orgánicos son mejores que las de los decapantes de pintura a base de cloruro de metileno.
- 30

Ejemplo 4

- 35 *Composición concentrada espesada de adipato de dimetilofosfato de trietilo*

En un recipiente se colocó un lote doble (400 cm³) del producto del ejemplo 2 y se agitó en la forma descrita en el ejemplo 3.

- 40 Se añadieron lentamente, al vórtice del agitador, 20 g de espesante CRAYVALLAC SUPER. Se continuó la agitación durante 30 minutos más para permitir que el espesante se dispersara, durante cuyo tiempo la temperatura subió a 50-55°C aproximadamente. Después de 4 minutos aproximadamente se observó un incremento de la viscosidad. Se apreció un incremento progresivo de la viscosidad hasta que se hizo necesario mover el agitador mecánicamente en la solución espesada, para asegurar una mezcla completa.

- 45 El producto es un gel blanco espeso capaz de soportar su propio peso en espesores importantes. No sedimenta ni experimenta separación de fases tras el reposo. Sus propiedades en la limpieza/reblandecimiento de revestimientos orgánicos son mejores que aquellas de los decapantes de pintura a base de cloruro de metileno.

- 50
- ### Ejemplo 5

Composición concentrada espesada de adipato de dimetilofosfato de trietilo

- 55 Se repitió el ejemplo 4 empleando 20 g de CRAYVALLAC MT en lugar de los 20 g de CRAYVALLAC SUPER. El producto resultante fue similar.

Ejemplo 6

- 60 *Composición espesada pulverizable de adipato de dimetilofosfato de trietilo*

Se colocó un lote de un litro del producto del ejemplo de WO 97/24409 en un recipiente y se agitó del modo descrito en el ejemplo 3 anterior.

- 65 Se añadieron lentamente 4 g de espesante STABILEZE 06 (polvo) al vórtice del agitador durante un periodo de 15 minutos aproximadamente. Se continuó la agitación durante 30 minutos más para permitir que el espesante se dispersara, durante cuyo tiempo la temperatura subió a 35°C aproximadamente.

ES 2 265 683 T3

La mezcla se neutralizó entonces a pH 7 o ligeramente por encima por adición gota a gota de solución de hidróxido sódico 2 M a la mezcla agitada con esfuerzo cortante durante un periodo de 30 minutos aproximadamente. Durante este periodo se observaron incrementos de la viscosidad y temperatura. La mezcla neutralizada se agitó durante 15 minutos más para asegurar una dispersión y neutralización completa.

5

El producto es un fluido sedoso móvil translúcido que contiene algunas burbujas de aire. Se adhiere de manera aceptable a superficies verticales y se esparce para rellenar los contornos de superficies irregulares tales como ladrillo, piedra u hormigón. No sedimenta ni experimenta separación de fases tras el reposo. Sus propiedades en la limpieza/reblandecimiento de revestimientos orgánicos son mejores que aquellas mostradas por los decapantes de pintura a base de cloruro de metileno. Además, el producto puede ser pulverizado desde un recipiente pulverizador de uso doméstico, manual, convencional o similar, ofreciendo así el uso potencial como un eliminador de grafitis o como una composición para eliminar otros revestimientos difíciles de superficies también difíciles (por ejemplo, irregulares y/o verticales).

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

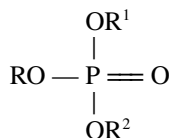
65

ES 2 265 683 T3

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa para reblandecer o eliminar revestimientos orgánicos, comprendiendo la composición:

(a) una mezcla de (a1) al menos un compuesto no tóxico de fórmula I



en donde R, R¹ y R², que pueden ser iguales o diferentes, representan grupos alquilo inferior, fenilo o alquil(inferior) fenilo, y (a2) al menos un éster de alquilo inferior no tóxico de un ácido carboxílico C₂₋₂₀ o al menos un alcohol C₄₋₁₂ no tóxico;

(b) al menos un surfactante para permitir que la composición exista como una emulsión estable, siendo seleccionado el surfactante o los surfactantes entre copolímeros en bloque no iónicos, solubles en agua, de más de un óxido de alquileo; y

(c) agua;

caracterizada porque el componente (c) (agua) está presente en una cantidad menor de 50% en peso y/o volumen de componente (a) y porque la composición existe como una microemulsión estable.

2. Una composición según la reivindicación 1, en donde el compuesto de fórmula I es fosfato de trietilo.

3. Una composición según la reivindicación 1 o 2, en donde (a2) comprende un éster de alquilo de un ácido carboxílico mono-, di- o tri-básico de cadena lineal, total o parcialmente saturado, estando las porciones alquilo opcionalmente mono- o poli-sustituidas.

4. Una composición según la reivindicación 3, en donde el ácido carboxílico es un ácido alcanico, alcanodioico o alcanotrioico C₂₋₁₀.

5. Una composición según la reivindicación 3 o 4, en donde (a2) comprende succinato de dimetilo, succinato de dietilo, adipato de dimetilo, triacetato de 1,2,3-propanotriol, citrato de tri-n-butilo, acetato de n-octilo, octanoato de metilo o mezclas de los mismos.

6. Una composición según la reivindicación 1 o 2, en donde (a2) comprende un alcohol C₄₋₁₀ ramificado.

7. Una composición según la reivindicación 6, en donde el alcohol es un alcan-1-ol que tiene una función hidroxilo y al menos una cadena lateral alquilo en la posición 2.

8. Una composición según la reivindicación 6 o 7, en donde el alcohol es 2-etil-1-butanol.

9. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde (b) comprende un copolímero en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno que tiene un peso molecular aproximadamente de 8.000 a 16.000.

10. Una composición según la reivindicación 9, en donde la proporción (x) del hidrófilo de polioxietileno en el copolímero (expresada como un porcentaje en peso) está aproximadamente relacionada con el peso molecular (y) del hidrófobo de polioxietileno por la fórmula

$$y \geq 5000 - 40x$$

11. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde (b) se emplea en combinación con un alcohol alquílico C₁₋₁₀ como co-surfactante.

12. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agua (c) está presente en una cantidad menor de 40% en peso y/o volumen de componente (a).

13. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agua (c) está presente en una cantidad menor de 30% en peso y/o volumen de componente (a).

14. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agua (c) está presente en una cantidad de 15 a 25% en peso y/o volumen de componente (a).

ES 2 265 683 T3

15. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde (a1) está presente en una cantidad de hasta 45% en volumen de la composición total y (a2) está presente en una cantidad de hasta 45% en volumen de la composición total.

5 16. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde está presente además un agente controlador de la reología.

10 17. Una composición según la reivindicación 16, en donde el agente controlador de la reología se elige entre tixótropos a base de aceite de ricino hidrogenados y modificados con amidas, aditivos reológicos orgánicos poliamídicos, combinaciones de sílices ahumadas (pirógenas) y agentes antisedimentantes de ceras poliméricas y mezclas de los mismos.

15 18. Una composición según la reivindicación 16, en donde el agente controlador de la reología comprende un agente controlador de la reología hidrófilo seleccionado del grupo consistente en copolímeros de viniléter/anhídrido maleico hidrolizables, no acrílicos, reticulados.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65