



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 267 902**

51 Int. Cl.:
C09D 105/16 (2006.01)
C09D 157/00 (2006.01)
C09D 5/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02013439 .1**
86 Fecha de presentación : **13.06.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1273638**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **08.01.2003**

54 Título: **Agente de revestimiento para revestimientos resistentes al ensuciamiento.**

30 Prioridad: **05.07.2001 DE 101 32 506**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

73 Titular/es:
Wacker Polymer Systems GmbH & Co. KG.
Johannes-Hess-Strasse 24
84489 Burghausen, DE

72 Inventor/es: **Weitzel, Hans-Peter y**
Zeh, Harald

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

ES 2 267 902 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).

ES 2 267 902 T3

DESCRIPCIÓN

Agente de revestimiento para revestimientos resistentes al ensuciamiento.

5 El invento se refiere a agentes de revestimiento que se pueden preparar sin disolventes, destinados a la producción de revestimientos resistentes al ensuciamiento, en particular de fachadas, así como a procedimientos para su preparación y su utilización.

10 Como agentes aglutinantes para la producción de revestimientos de fachadas o revoques, que han sido modificados con materiales sintéticos, se emplean por regla general polímeros que forman películas en forma de dispersiones o polvos. Estos agentes aglutinantes aumentan la estabilidad mecánica del revestimiento y aumentan los valores de abrasión en húmedo. En muchos casos, es desventajosa la elevada tendencia de la fachada al ensuciamiento, que ha sido introducida mediante la modificación con un material sintético.

15 Técnicas usuales para evitar, o por lo menos disminuir, la tendencia al ensuciamiento, consisten en el empleo de polímeros más duros con una Tg más alta. Esto condiciona, sin embargo, el empleo de agentes coadyuvantes de formación de películas, orgánicos y volátiles, y hoy en día éste ya no es aceptado desde un punto de vista ecológico. En muchos casos se encuentra también el empleo de agentes aglutinantes reticulables fotoquímicamente. Éstos, sin embargo, manifiestan la desventaja de que el fotoiniciador, mal soluble en agua, se puede incorporar en la composición solamente con disolventes.

20 El documento de solicitud de patente alemana DE-A 19918052 se refiere a agentes de revestimiento que contienen pigmentos, con una buena resistencia a la abrasión en húmedo y una pequeña tendencia al ensuciamiento, sobre la base de polímeros de (met)acrilatos, y con una pequeña proporción de un fotoiniciador no polimerizable. A partir del documento DE-A 4318083 se conocen agentes de revestimiento sobre la base de copolímeros de (met)acrilatos, que a causa de una mezcla de fotoiniciadores, uno hidrófilo y otro hidrófobo, presentan una sensibilidad aumentada a los rayos UV (ultravioletas). El documento de patente de los EE.UU. US-A 3320198 describe un modo de proceder, en el que se obtienen agentes de revestimiento para pinturas de exteriores mediante adición de una solución de benzofenona a un látex de acrilato. Resulta desventajoso en este contexto el hecho de que con el fotoiniciador, insoluble en agua, siempre se introducen disolventes en la composición de agente de revestimiento. El documento de solicitud de patente europea EP-A 599676 describe agentes de revestimiento reticulables por rayos UV, sobre la base de copolímeros de acrilatos con un fotoiniciador copolimerizable. De esta manera se evita ciertamente la introducción de disolventes en el agente de revestimiento, pero esto se vincula con altos costos para el fotoiniciador polimerizable.

35 El invento se estableció la misión de desarrollar un agente de revestimiento para la producción de fachadas resistentes al ensuciamiento, que suprima las conocidas desventajas del estado de la técnica y que conduzca a fachadas menos susceptibles al ensuciamiento.

40 De manera sorprendente, se encontró que mediante el empleo de un fotoiniciador y/o de un fungicida, cada vez en una forma convertida en un complejo con ciclodextrina, se obtienen agentes de revestimiento con un comportamiento manifiestamente mejorado frente a las influencias atmosféricas de las fachadas pintadas o revocadas con ellos, siendo los agentes de revestimiento susceptibles de prepararse sin ninguna adición de disolventes.

45 Son objeto del invento agentes de revestimiento que se pueden preparar sin disolventes, destinados a la producción de revestimientos resistentes al ensuciamiento, que contienen

50 a) por lo menos un polímero, que forma películas, de uno o varios monómeros tomados entre el conjunto que comprende ésteres vinílicos, ésteres de ácido (met)acrílico, compuestos vinil-aromáticos, olefinas, 1,3-dienos y halogenuros de vinilo, y eventualmente otros monómeros copolimerizables con ellos, en forma de su dispersión polimérica acuosa o de un polvo polimérico redispersable en agua,

b) uno o varios fotoiniciadores y eventualmente fungicidas,

55 c) por lo menos un pigmento,

d) uno o varios materiales de carga, así como eventualmente

e) otras materiales aditivos,

60 caracterizados porque

los compuestos b), que comprenden fotoiniciadores y eventualmente fungicidas, se presentan en una forma convertida en complejos con ciclodextrina o sus derivados.

65 Por el concepto de “que se pueden preparar sin disolventes” hay que entender en este contexto el hecho de que la adición de un fotoiniciador y eventualmente un fungicida puede efectuarse sin adición de disolventes, y por consiguiente son obtenibles unos agentes de revestimiento exentos de disolventes y respectivamente pobres en emisiones,

ES 2 267 902 T3

cuya proporción de componentes no acuosos y volátiles es menor que 1% en peso, referida al peso total de la composición de agente de revestimiento.

Ésteres vinílicos apropiados son los de ácidos carboxílicos con 1 a 12 átomos de C. Se prefieren acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etil-hexanoato de vinilo, laurato de vinilo, acetato de 1-metil-vinilo, pivalato de vinilo y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados en α con 9 a 11 átomos de C, por ejemplo VeoVa9® o VeoVa10® (nombres comerciales de la entidad Shell). Se prefiere especialmente el acetato de vinilo.

Monómeros apropiados, tomados entre el conjunto formado por ésteres de ácido acrílico o ésteres de ácido metacrílico, son ésteres de alcoholes sin ramificar o ramificados con 1 a 15 átomos de C. Preferidos ésteres de ácido metacrílico o ésteres de ácido acrílico son acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, metacrilato de t-butilo y acrilato de 2-etil-hexilo. Se prefieren especialmente acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo y acrilato de 2-etil-hexilo.

Como compuestos vinil-aromáticos se prefieren estireno, metil-estireno y vinil-tolueno. El halogenuro de vinilo preferido es el cloruro de vinilo. Las olefinas preferidas son etileno y propileno, y los dienos preferidos son 1,3-butadieno e isopreno.

Eventualmente, se puede copolimerizar además de 0,1 a 5% en peso de monómeros auxiliares, referido al peso total de la mezcla de monómeros. Preferiblemente, se emplea de 0,5 a 2,5% en peso de monómeros auxiliares. Ejemplos de monómeros auxiliares son ácidos mono- y di-carboxílicos insaturados etilénicamente, preferiblemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico y ácido maleico; amidas y nitrilos de ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente, preferiblemente acrilamida y acrilonitrilo; mono- y di-ésteres de ácido fumárico y ácido maleico, tales como los ésteres dietílico y diisopropílico, así como anhídrido de ácido maleico, ácidos sulfónicos insaturados etilénicamente y respectivamente sus sales, preferiblemente ácido vinil-sulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-sulfónico. Otros ejemplos más son comonómeros previamente reticulables tales como comonómeros múltiples veces insaturados etilénicamente, por ejemplo adipato de divinilo, maleato de dialilo, metacrilato de alilo o cianurato de trialilo, o comonómeros posteriormente reticulables, por ejemplo ácido acrilamido-glicólico (AGA), éster metílico de ácido metacrilamido-glicólico (MAGME), N-metilol-acrilamida (NMA), N-metilol-metacrilamida, N-metilol-carbamato de alilo, alquil-éteres tales como el isobutoxi-éter, o ésteres de la N-metilol-acrilamida, de la N-metilol-metacrilamida y del N-metilol-carbamato de alilo. Son apropiados también comonómeros con funciones de epóxidos, tales como metacrilato de glicidilo y acrilato de glicidilo. Otros ejemplos son comonómeros que tienen funciones con silicio, tales como acriloxipropil-tri(alcoxi)- y metacriloxipropil-tri(alcoxi)-silanos, vinil-trialcoxi-silanos y vinil-metil-dialcoxi-silanos, pudiendo estar contenidos como grupos alcoxi, por ejemplo, radicales de etoxi- y de etoxi(propileno)glicol-éteres. Se han de mencionar también monómeros con grupos hidroxilo o CO, por ejemplo ésteres hidroxialquílicos de ácido metacrílico y de ácido acrílico, tales como un acrilato o metacrilato de hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo, así como compuestos, tales como diacetona-acrilamida y acrilato o metacrilato de acetilacetoxietilo.

La elección de los monómeros, y respectivamente la elección de las proporciones en peso de los comonómeros, se efectúa en tal caso de una manera tal que por lo general resulta una temperatura de transición vítrea, T_g , de -30°C a $+40^\circ\text{C}$, preferiblemente de -10°C a $+25^\circ\text{C}$. La temperatura de transición vítrea, T_g , de los polímeros se puede determinar de una manera conocida mediante calorimetría de barrido diferencial (del inglés Differential Scanning Calorimetry = DSC). La T_g se puede calcular previamente de un modo aproximado también mediante la ecuación de Fox. Según Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3 página 123 (1956) se realiza que: $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, representando x_n la fracción de masa (% en peso/100) del monómero n, y siendo T_{gn} la temperatura de transición vítrea en grados Kelvin del homopolímero del monómero n. Los valores de T_g para homopolímeros se exponen en el manual Polymer Handbook 2ª edición, J. Wiley & Sons, Nueva York (1975).

Se prefieren homopolímeros o copolímeros, que contienen uno o varios monómeros tomados entre el conjunto formado por acetato de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados en α , con 9 a 11 átomos de C, cloruro de vinilo, etileno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de 2-etil-hexilo y estireno. Se prefieren especialmente mezclas con acetato de vinilo y etileno; con acetato de vinilo, etileno y un éster vinílico de ácidos monocarboxílicos ramificados en α , con 9 a 11 átomos de C; con acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etil-hexilo y/o metacrilato de metilo; con estireno y uno o varios monómeros tomados entre el conjunto formado por acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etil-hexilo; con acetato de vinilo y uno o varios monómeros tomados entre el conjunto formado por acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etil-hexilo y eventualmente etileno; con 1,3-butadieno y estireno y/o metacrilato de metilo, así como eventualmente otros ésteres de ácido acrílico; pudiendo las mezclas mencionadas contener eventualmente todavía uno o varios de los monómeros auxiliares antes mencionados.

Se prefieren en sumo grado los polímeros de las composiciones arriba mencionadas, que contienen además de 0,1 a 5% en peso, referido al peso total del polímero, de unidades monoméricas, que se derivan de uno o varios comonómeros tomados entre el conjunto que comprende ácidos mono- y di-carboxílicos insaturados etilénicamente, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico y ácido maleico; amidas y nitrilos de ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente, tales como acrilamida y acrilonitrilo; monoésteres de ácido fumárico y de ácido maleico, así como

ES 2 267 902 T3

anhídrido de ácido maleico, ácidos sulfónicos insaturados etilénicamente y respectivamente sus sales, preferiblemente ácido vinil-sulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-sulfónico.

La preparación de los polímeros a) se efectúa de acuerdo con el procedimiento de polimerización en emulsión o de acuerdo con el procedimiento de polimerización en suspensión, en presencia de coloides protectores y/o emulsionantes, preferiblemente de acuerdo con el procedimiento de polimerización en emulsión, siendo la temperatura de polimerización, en general, de 40°C a 100°C, de manera preferida de 60°C a 90°C; y, en el caso de la copolimerización de comonomeros gaseosos tales como etileno, se puede trabajar también bajo presión, por lo general entre 5 bar y 100 bar. La iniciación de la polimerización se efectúa con los iniciadores solubles en agua y respectivamente solubles en los monómeros, que son habituales para la polimerización en emulsión y respectivamente la polimerización en suspensión, o combinaciones de iniciadores de tipo redox. Ejemplos de iniciadores solubles en agua son persulfato de sodio, peróxido de hidrógeno y azo-bis-isobutironitrilo. Ejemplos de iniciadores solubles en los monómeros son peroxi-dicarbonato de dicetilo, peroxi-dicarbonato de dicitclohexilo y peróxido de dibenzoilo. Los mencionados iniciadores se emplean por lo general en una proporción de 0,01 a 0,5% en peso, referida al peso total de los monómeros. Como iniciadores de tipo redox se utilizan combinaciones a base de los mencionados iniciadores en combinación con agentes de reducción. Apropriados agentes de reducción son, por ejemplo, sulfito de sodio, hidroximetanosulfonato de sodio y ácido ascórbico. La proporción del agente de reducción es preferiblemente de 0,01 a 0,5% en peso, referida al peso total de los monómeros.

Para la regulación del peso molecular se pueden emplear sustancias que regulan durante la polimerización. En el caso de que se empleen agentes reguladores, éstos se emplean usualmente en unas proporciones comprendidas entre 0,01 y 5,0% en peso, referidas a los monómeros que se han de polimerizar, y se dosifican por separado o también mezclados previamente con componentes de la reacción. Ejemplos de tales sustancias son n-dodecil-mercaptano, terc.-dodecil-mercaptano, ácido mercapto-propiónico, éster metílico de ácido mercapto-propiónico, isopropanol y acetaldehído. Preferiblemente, no se utiliza ninguna sustancia reguladora.

Apropriados coloides protectores son poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados o totalmente saponificados; poli(vinil-pirrolidonas); poli(vinil-acetales); polisacáridos en una forma soluble en agua, tales como almidones (amilosa y amilopectina), celulosas y sus derivados carboximetílicos, metílicos, hidroxietílicos e hidroxipropílicos; proteínas tales como caseína o un caseinato, proteínas de soja, gelatinas, lignina-sulfonatos; polímeros sintéticos tales como un poli(ácido(met)acrílico), copolímeros de (met)acrilatos con unidades de comonomeros que llevan funciones carboxilo; una poli((met)acrilamida), poli(ácidos vinil-sulfónicos) y sus copolímeros solubles en agua; formaldehído-sulfonatos de melamina, formaldehído-sulfonatos de naftaleno, copolímeros de estireno y ácido maleico y de vinil-éteres y ácido maleico. Se prefieren poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados o totalmente saponificados. Se prefieren especialmente poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados, con un grado de hidrólisis de 80 a 95% en moles y con una viscosidad de Höppler, en una solución acuosa al 4%, de 1 a 30 mPas (método según Höppler a 20°C, norma DIN 53015).

Emulsionantes apropiados, que se pueden emplear en una proporción de 0,5 a 10% en peso, referida a la cantidad de monómeros, son emulsionantes tanto aniónicos, catiónicos como también no iónicos, por ejemplo agentes tensioactivos aniónicos, tales como alquil-sulfatos con una longitud de cadena de 8 a 18 átomos de carbono, alquil- o alquilaril-éter-sulfatos con 8 a 18 átomos de C en el radical hidrófobo y con hasta 40 unidades de óxido de etileno o propileno; alquil- o alquilaril-sulfonatos con 8 a 18 átomos de C, ésteres y semiésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes univalentes o alquil-fenoles, o agentes tensioactivos no iónicos tales como alquil-poliglicol-éteres o alquilaril-poliglicol-éteres con 8 a 40 unidades de óxido de etileno.

Después de haberse terminado la polimerización, para la eliminación de los monómeros residuales se puede polimerizar posteriormente aplicando métodos conocidos, por ejemplo mediante una polimerización posterior iniciada con un catalizador de tipo redox. Los monómeros residuales volátiles se pueden eliminar también mediante destilación, preferiblemente bajo presión reducida, y eventualmente conduciendo a su través, o por encima de ellos, gases de arrastre inertes tales como aire, nitrógeno o vapor de agua.

Las dispersiones acuosas, obtenibles con el procedimiento conforme al invento, tienen un contenido de materiales sólidos de 30 a 75% en peso, preferiblemente de 50 a 60% en peso. Para la producción de los polvos poliméricos redispersables en agua, las dispersiones acuosas, eventualmente después de haber añadido coloides protectores como agentes coadyuvantes de atomización, se secan, por ejemplo mediante desecación en capa turbulenta, desecación por congelación (liofilización) o desecación por atomización. Preferiblemente, las dispersiones se secan por atomización. La desecación por atomización se efectúa en este contexto en usuales instalaciones de desecación por atomización, pudiendo efectuarse la atomización mediante boquillas para un solo material, para dos o más materiales, o con un disco rotatorio. La temperatura de salida se escoge por lo general dentro del intervalo de 45°C a 120°C, preferiblemente de 60°C a 90°C, dependiendo de la instalación, de la Tg de la resina y del deseado grado de desecación.

Por regla general, el agente coadyuvante de atomización se emplea en una proporción total de 3 a 30% en peso, referida a los componentes poliméricos de la dispersión. Esto quiere decir que la proporción total de coloide protector, antes del proceso de desecación, debe ser de por lo menos 3 a 30% en peso, referida a la porción polimérica; preferiblemente, se emplea de 5 a 20% en peso, referido a la porción polimérica.

ES 2 267 902 T3

Apropiados agentes coadyuvantes de atomización son, por ejemplo, los coloides protectores ya mencionados. Preferiblemente, no se emplea como agente coadyuvante de atomización ningún otro coloide protector distinto de los poli(alcoholes vinílicos). Al realizar la atomización se ha manifestado como favorable en muchos casos un contenido de hasta 1,5% en peso de un agente antiespumante, referido al polímero de base. Con el fin de aumentar la aptitud para el almacenamiento mediante mejoría de la estabilidad frente al apelmazamiento, en particular en el caso de polvos con una baja temperatura de transición vítrea, el polvo obtenido puede ser provisto de un agente antiapelmazante (agente antiaglomerante), preferiblemente hasta en 30% en peso, referido al peso total de los componentes poliméricos. Ejemplos de agentes antiapelmazantes son carbonato de Ca o bien Mg, talco, yeso, ácido silícico, caolines, silicatos con unos tamaños de partículas situados preferiblemente en el intervalo de 10 nm a 10 μ m.

La viscosidad de la alimentación que se ha de atomizar se ajusta a través del contenido de material sólido, de tal manera que se obtenga un valor de < 500 mPas (viscosidad Brookfield a 20 revoluciones y 23°C), de manera preferida < 250 mPas. El contenido de material sólido de la dispersión que se ha de atomizar es > 35%, preferiblemente > 40%.

Apropiados fotoiniciadores b) son aquellos que en el caso de irradiación con luz solar producen la reticulación de los polímeros a). Se trata en este caso de compuestos usuales en el comercio, tales como benzofenona y benzofenonas sustituidas, acetofenona y acetofenonas sustituidas, estando los derivados por lo general sustituidos una vez o múltiples veces con sustituyentes tomados entre el conjunto que comprende un radical hidroxilo, un radical amino, un radical nitro, un radical cloro, un radical carboxilo, un radical hidroxialquilo tal como un radical hidroximetilo, un radical alquilo de C₁ a C₄ tal como un radical metilo y un radical alcoxi de C₁ a C₄ tal como un radical metoxi. Se prefieren benzofenona y derivados de benzofenona así como derivados de acetofenona. Se prefieren especialmente aquellos derivados de benzofenona en los que solamente un anillo de fenilo está sustituido, y en particular aquellos en los que solamente un anillo de fenilo está sustituido en posición 4. Ejemplos de fotoiniciadores preferidos son 1,1-dimetil-1-hidroxi-acetofenona, 1,1-dimetoxi-1-fenil-acetofenona, benzofenona, 4-hidroxi-benzofenona, 4-amino-benzofenona, 4-nitro-benzofenona, 4-cloro-benzofenona, 4-carboxi-benzofenona, 4-hidroximetil-benzofenona, 4-metil-benzofenona, 4,4'-dimetil-benzofenona y 4,4'-dicloro-benzofenona. Por lo general, los fotoiniciadores se emplean en una proporción de 0,05 a 5,0% en peso, de manera preferida de 0,1 a 2,0% en peso, en cada caso referida a la porción de polímero a).

Apropiados fungicidas b) son obtenibles en el comercio. Contra la infestación por bacterias, levaduras y hongos se emplean usualmente sustancias activas tomadas entre la clase de los agentes conservantes del tipo de las isotiazolinonas. Ejemplos de ellos son n-octil-isotiazolinona, dicloro-n-octil-isotiazolinona, clorometil-isotiazolinona, metil-isotiazolinona y benzo-isotiazolinona. Son apropiados además como fungicidas ciertos derivados de bencimidazol, p. ej. 2-(metoxi-carbonil-amino)-bencimidazol, derivados de 2,4-diamino-6-metil-1,3,5-triazina, o-fenilfenol, ureas y fenil-ureas sustituidas, derivados de ftalimida, p. ej. N-(triclorometil)-ftalimida, un yodocarbamato, piretroides, cloroacetamida, borato de sodio, metil-isopropil-fenol, metaborato de bario y un ditiocarbamato. Usualmente, los fungicidas se emplean en una proporción de 0,001 a 0,2% en peso, referida al peso total de la composición de agente de revestimiento.

Pigmentos c) apropiados son conocidos para un experto en la especialidad. Se pueden emplear tanto pigmentos inorgánicos como también pigmentos orgánicos. Ejemplos de pigmentos blancos inorgánicos son dióxido de titanio, óxido de zinc, sulfuro de zinc, carbonato de plomo y sulfato de bario. Ejemplos de pigmentos coloreados inorgánicos son amarillo, rojo y negro de óxidos de hierro, negro de carbono, grafito, amarillo o anaranjado de cromo y cadmio, anaranjado y rojo de molibdato, azul de cobalto, hierro y ultramarino, verde de óxido de cromo y pigmentos verdes de fases mixtas con una estructura de espinela, y violeta de manganeso. Apropiados pigmentos coloreados orgánicos son colorantes azoicos o de antraquinona, quinacridona, ftalocianina, perileno e índigo. La proporción de pigmento es dependiente del poder cubriente del pigmento y de la intensidad del color, y es por lo general de 1 a 30% en peso, referida al peso total de la composición de agente de revestimiento.

Ejemplos de materiales de carga d) que se pueden emplear, son carbonatos tales como carbonato de calcio en forma de dolomita, calcita y greda. Otros ejemplos son silicatos, tales como silicato de magnesio en forma de talco, o silicatos de aluminio tales como caolín, mica, légamo y arcillas; polvo fino de cuarzo, arena cuarzosa, ácido silícico altamente disperso, feldespato, espato pesado y espato ligero. Son apropiados también materiales de carga fibrosos de origen natural (fibras de celulosa) o sintético (de un polietileno o poli(acrilonitrilo)). En la práctica, se emplean frecuentemente mezclas de diferentes materiales de carga. Por ejemplo, mezclas de materiales de carga con diferentes tamaños de granos, o mezclas de materiales de carga carbonatados y silicáticos. Los revoques de materiales sintéticos contienen por lo general materiales de carga de grano más grueso que las pinturas en dispersión. La granulación está situada en tal caso frecuentemente entre 0,2 y 5,0 mm. La proporción del material de carga es por lo general de 5 a 80% en peso, referida al peso total de la composición de agente de revestimiento.

Por lo general, la proporción del pigmento y del material de carga se dimensionará de tal manera que resulte una concentración en volumen de pigmento, PVK, de $\geq 10\%$. En el caso de pinturas para exteriores, la PVK es preferiblemente de 25 a 70% y se calcula como

$$PVK (\%) = (V_{P+F} \times 100) / (V_{P+F} + V_B)$$

con

ES 2 267 902 T3

V_{P+F} = volumen de pigmento + material de carga y

V_B = volumen de agente aglutinante.

5 Entre los materiales aditivos e) se cuentan agentes aglutinantes inorgánicos, tales como cemento, cal y yeso. Otros materiales aditivos e) son agentes espesantes, por ejemplo polisacáridos tales como éteres de celulosa y éteres de celulosa modificados, éteres de almidones, goma guar o goma de xantano, silicatos estratificados, poli(ácidos carboxílicos) tales como un poli(ácido acrílico) y sus ésteres parciales, poli(alcoholes vinílicos) que eventualmente pueden estar acetalizados y/o modificados a carácter hidrófobo, caseína y agentes espesantes que actúan asociativamente, o bentonita como ejemplo de un agente espesante inorgánico. Se pueden emplear también mezclas de los mencionados agentes espesantes. Se prefieren los éteres de celulosa, los éteres de celulosa modificados, los poli(alcoholes vinílicos) que eventualmente pueden estar acetalizados y/o modificados a carácter hidrófobo, así como sus mezclas. Preferiblemente se emplea de 0,05 a 2,5% en peso, de manera especialmente preferida de 0,05 a 0,5% en peso, de agentes espesantes.

15 Ejemplos de otros materiales aditivos e) son agentes humectantes en unas proporciones en general de 0,1 a 0,5% en peso, referidas al peso total de la receta. Ejemplos de ellos son polifosfatos de sodio y potasio, poli(ácidos acrílicos) y sus sales. Otros materiales aditivos adicionales son antiespumantes y agentes protectores contra la congelación.

20 En el caso de la composición de agente de revestimiento conforme al invento, el fotoiniciador b) y eventualmente el fungicida b) se presentan en una forma convertida en un complejo con ciclodextrina. Ciclodextrinas apropiadas son α -ciclodextrina (ciclohexa-amilosa), β -ciclodextrina (ciclohepta-amilosa), γ -ciclodextrina (cicloocta-amilosa) así como en cada caso sus derivados o mezclas de las ciclodextrinas y los derivados de ciclodextrina, que se han mencionado. Ejemplos de derivados de ciclodextrina son, del conjunto formado por los alquil-éteres de ciclodextrina, los metil-éteres, etil-éteres o propil-éteres de α -, β - y γ -ciclodextrinas. Ejemplos del conjunto de los hidroxialquil-éteres son los hidroxietil-, hidroxipropil- y dihidroxipropil-éteres de α -, β - y γ -ciclodextrinas. Ejemplos del conjunto de los carboxialquil-éteres son carboximetil- y carboxipropil-éteres de α -, β - y γ -ciclodextrinas y sus sales de metales alcalinos, tales como el sodio-carboximetil-éter. Apropiados éteres de ciclodextrinas son también éteres mixtos de α -, β - y γ -ciclodextrinas, que tienen por lo menos dos grupos diferentes entre los mencionados grupos de alquil-éteres, hidroxialquil-éteres o carboxialquil-éteres. Ejemplos de ésteres de ciclodextrinas son los ésteres de ácido acético (acetil-ciclodextrinas) y los ésteres de ácido propiónico (propionil-ciclodextrinas), de α -, β - y γ -ciclodextrinas. Ejemplos de éteres o ésteres sustituidos de ciclodextrinas son 2-aminoetil- o 2-cloroacetil-ciclodextrinas. Preferidos derivados de ciclodextrina son los alquil-éteres e hidroxialquil-éteres de ciclodextrinas, de α -, β - y γ -ciclodextrinas, en particular metil-éteres de ciclodextrinas. Se prefieren en sumo grado las α -, β - y γ -ciclodextrinas.

35 Las ciclodextrinas son obtenibles en el comercio o accesibles mediante procedimientos conocidos, tales como el desdoblamiento enzimático de almidones con ciclodextrina-glicosil-transferasas (CGTasas). Tales procedimientos se describen, por ejemplo, en el documento DE-A 4324650. Los mencionados derivados de ciclodextrinas son asimismo obtenibles en el comercio o accesibles mediante procedimientos conocidos; procedimientos para su preparación se describen por ejemplo en el documento EP-A 146841 (= US-A 4582900).

45 La preparación de los complejos de ciclodextrinas con los componentes b) se efectúa de acuerdo con procedimientos de por sí usuales, tal como se describen p. ej. en la cita de J. Sejtli, "Cyclodextrin Technology" [tecnología de ciclodextrinas], Kluwer Academic Publishers, 1988, páginas 86 y siguientes. Así, por ejemplo, los complejos de ciclodextrinas se pueden preparar mediante agitación o sacudimiento de soluciones acuosas de (un derivado de) ciclodextrina con el fotoiniciador y respectivamente el fungicida a unas temperaturas de 10°C a 80°C. En el caso de la agitación pasan a emplearse en este caso herramientas agitadoras o aparatos dispersadores corrientes. En el caso de otro método adicional para la preparación de los complejos, las ciclodextrinas (o sus derivados) se empastan con agua en la relación de preferiblemente 6 : 4 a 9 : 1 para formar una pasta y esta pasta se amasa con el componente b) a 20°C hasta 80°C durante 10 a 200 minutos. La pasta se puede secar en vacío. Además, la ciclodextrina (o su derivado) y el componente b) se pueden disolver en un disolvente orgánico común, tal como por ejemplo alcoholes C₁-C₆, cetonas C₃-C₆, acetato de etilo, acetato de metilo y glicoles. El disolvente se puede eliminar a continuación por desecación, por ejemplo en vacío. De esta manera, se obtienen por regla general unos materiales sólidos, que se pueden disolver en agua.

55 Por lo general, la proporción de ciclodextrina (o su derivado) en los complejos (las mezclas) con el fotoiniciador y eventualmente con el fungicida es de 1 a 30% en peso, preferiblemente de 2 a 20% en peso, en cada caso referido al peso total del componente b) y de la ciclodextrina (o de su derivado).

60 Para la preparación de los agentes de revestimiento, el polímero a) se mezcla y homogeneiza en forma de una dispersión polimérica o de un polvo polimérico con los otros componentes b) hasta e) de la receta en mezcladores apropiados, preferiblemente sin la adición de disolventes volátiles, no acuosos. El polvo polimérico se puede añadir también en forma de una redispersión acuosa en el sitio de la obra. En muchos casos se prepara una mezcla seca y se le añade el agua necesaria para la elaboración inmediatamente antes de la elaboración. En el caso de la preparación de masas pastosas, se dispone previamente con frecuencia en primer lugar la porción acuosa, se añade la dispersión y finalmente se introducen con agitación los materiales sólidos.

ES 2 267 902 T3

La composición de agente de revestimiento es apropiada para su utilización en pinturas en dispersión, masas de estanqueidad o revoques de materiales sintéticos. Se prefiere especialmente la utilización en el sector de exteriores, en particular sobre sustratos minerales.

5 Los siguientes Ejemplos sirven para la explicación adicional del invento:

La tendencia al ensuciamiento se comprobó en revestimientos que tenían la composición según la Tabla 1.

10 Los materiales a exponer que se habían de comprobar se sometieron en las condiciones atmosféricas al aire libre con un ángulo de ajuste de 60°C a la influencia de la atmósfera (en dirección al sur) y se valoraron de modo dependiente del tiempo.

15 Como valor a medir sirve el índice de ensuciamiento medido de acuerdo con la norma ASTM D 3719-00, $D_c = L^*_x/L^*_o$, con L^*_o = valor de referencia claro de la muestra no sometida a la acción de la atmósfera, L^*_x = valor de referencia claro de la muestra sometida a condiciones atmosféricas después del período de tiempo x de influencia de la atmósfera (x = 15 meses).

20 El intervalo de valores para D_c está situado en general entre 75 y 100. El valor de D_c es en este contexto tanto más alto cuanto menor es el ensuciamiento.

Los resultados se recopilan en la Tabla 2.

TABLA 1

Componente	Función	Cantidad [g]
Agua		53,9 (62,9)
30 Poliacrilato de Na (al 40%)	Agente dispersante	2,0
Biocida	Conservación de vida útil	2,0
Silicato estratificado (al 5%)	Aditivo reológico	15,0
35 Éter de celulosa (al 2%)	Aditivo reológico	30,0
Espesante de acrilato	Aditivo reológico	1,0
40 Lusolvan FBH	Agente coadyuvante de formación de película	3,0
Fibras celulósicas	Material de carga	5,0
Material de carga fibroso	Material de carga	1,0
45 Dióxido de titanio	Pigmento	30,0
Dispersión al 50%	Agente aglutinante	129,5
50 Carbonato de calcio (50 μ m)	Material de carga	225,0
Carbonato de calcio (130 μ m)	Material de carga	170,0
Carbonato de calcio (1,8-2,5 mm)	Material de carga	320,0
55 Antiespumante		2,0
Amoníaco		0,5
60 Véase el Ejemplo	Fotoiniciador	10,0 (1,0)
Véase el Ejemplo	Fungicida	0,1
65 Suma		1.000,0

ES 2 267 902 T3

En los Ejemplos (comparativos) 1 a 5 se empleó una dispersión acuosa estabilizada con un emulsionante de un copolímero de acetato de vinilo y etileno con una MFT (temperatura mínima de formación de película) de 7°C.

De un modo conocido de por sí, esta dispersión se preparó por polimerización en emulsión de acetato de vinilo y etileno en una relación de pesos de 90:10 mediando utilización de 1,5% en peso de un alcohol graso etoxilado (50 unidades de OE [óxido de etileno]) a 55°C y 10 bar. Como iniciador se empleó una combinación de 0,2% en peso de hidroperóxido de t-butilo y de 0,3% en peso de un hidroximetanosulfonato de sodio.

Ejemplo comparativo 1

Como fotoiniciador se empleó 1,1-dimetil-1-hidroxi-acetofenona (Darocur® 1173) (solución al 28% en etanol); 1% en peso del fotoiniciador referido a la formulación.

Ejemplo 2

Como fotoiniciador se empleó un complejo de Darocur® 1173 y beta-ciclodextrina (10% en peso referido al peso total de ciclodextrina y del fotoiniciador); 1% en peso del fotoiniciador referido a la formulación.

Ejemplo comparativo 3

Se trabajó sin ningún fotoiniciador.

Ejemplo comparativo 4

Como fotoiniciador se empleó 1,1-dimetoxi-1-fenil-acetofenona (Irgacure® 651) (solución al 28% en metanol); 1% en peso de fotoiniciador referido a la formulación.

Ejemplo 5

Como fotoiniciador se empleó un complejo de Irgacure® 651 y beta-ciclodextrina (2% en peso, referido al peso total de ciclodextrina y del fotoiniciador); 0,1% en peso del fotoiniciador referido a la formulación.

TABLA 2

Ejemplo	Índice de ensuciamiento D_c después de acción de la atmósfera durante 15 meses
Ej. comp. 1	86
Ej. 2	88
Ej. comp. 3	85
Ej. comp. 4	87
Ej. 5	90

Los Ejemplos demuestran la menor tendencia al ensuciamiento en el caso de un modo de proceder conforme al invento.

REIVINDICACIONES

1. Agente de revestimiento para la producción de revestimientos resistentes al ensuciamiento, que contiene:

5 a) por lo menos un polímero que forma películas, de uno o varios monómeros tomados entre el conjunto que comprende ésteres vinílicos, ésteres de ácido (met)acrílico, compuestos vinil-aromáticos, olefinas, 1,3-dienos y halogenuros de vinilo y eventualmente otros monómeros copolimerizables con ellos, en forma de su dispersión polimérica acuosa o de un polvo polimérico redispersable en agua,

10 b) uno o varios fotoiniciadores y eventualmente fungicidas,

c) por lo menos un pigmento,

15 d) uno o varios materiales de carga, así como eventualmente

e) otros materiales aditivos,

caracterizado porque

20 los compuestos b), que comprenden fotoiniciadores y eventualmente fungicidas, se presentan en forma convertida en un complejo con ciclodextrina o sus derivados.

2. Agente de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que como polímero a) que forma películas, contiene uno o varios homo- o co-polímeros, que contienen uno o varios monómeros tomados entre el conjunto formado por acetato de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados en α con 9 a 11 átomos de C, cloruro de vinilo, etileno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de 2-etil-hexilo y estireno.

3. Agente de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, que como polímero a) que forma películas, contiene uno o varios homopolímeros o copolímeros, que contienen además de 0,1 a 5% en peso, referido al peso total del polímero, de unidades monoméricas, que se derivan de uno o varios comonómeros tomados entre el conjunto que comprende ácidos mono- y di-carboxílicos insaturados etilénicamente, amidas y nitrilos de ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente, monoésteres de ácido fumárico y de ácido maleico, así como anhídrido de ácido maleico, ácidos sulfónicos insaturados etilénicamente y sus sales.

4. Agente de revestimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, que como fotoiniciador b) contiene de 0,05 a 5,0% en peso, referido a la porción de polímero a), de uno o varios compuestos seleccionados entre el conjunto que comprende benzofenona y derivados de benzofenona sustituidos, acetofenona y derivados de acetofenona sustituidos, estando los derivados sustituidos una sola vez o múltiples veces con sustituyentes tomados entre el conjunto que comprende un radical hidroxilo, un radical amino, un radical nitro, un radical cloro, un radical carboxilo, un radical hidroxialquilo tal como un radical hidroximetilo, un radical alquilo de C₁ a C₄ tal como un radical metilo, y un radical alcoxi de C₁ a C₄, tal como un radical metoxi.

5. Agente de revestimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, que como fungicida b) contiene de 0,001 a 0,2% en peso, referido al peso total de la composición de agente de revestimiento, de una o varias sustancias activas tomadas entre la clase de los agentes conservantes del tipo de las isotiazolinonas.

6. Agente de revestimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, en el que la proporción de pigmento y de material de carga se dimensiona de tal manera que resulta una concentración en volumen de pigmento, PBK, de $\geq 10\%$.

7. Agente de revestimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, en el que el fotoiniciador y/o el fungicida se presentan en complejos con α -ciclodextrina, β -ciclodextrina, γ -ciclodextrina, en cada caso sus derivados o mezclas de las ciclodextrinas y los derivados de ciclodextrinas, que se han mencionado.

8. Procedimiento para la preparación de los agentes de revestimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el polímero a) se mezcla y homogeneiza, en forma de una dispersión polimérica o de un polvo polimérico, con los otros componentes b) hasta e) de la receta en apropiados mezcladores, sin la adición de disolventes volátiles, no acuosos.

9. Utilización de los agentes de revestimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, en pinturas en dispersión, masas de estanqueidad o revoques de materiales sintéticos.

10. Utilización de los agentes de revestimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, en pinturas en dispersión, masas de estanqueidad o revoques de materiales sintéticos en el sector de exteriores.