



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 285 345**

51 Int. Cl.:  
**C09D 167/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04077161 .0**

86 Fecha de presentación : **27.07.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1505130**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **09.02.2005**

54 Título: **Composiciones de revestimiento arquitectónico autooxidantes.**

30 Prioridad: **08.08.2003 GB 0318641**  
**10.09.2003 GB 0321140**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.11.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.11.2007**

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

72 Inventor/es: **Taylor, Philip Louis**

74 Agente: **Gil Vega, Víctor**

ES 2 285 345 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

Composiciones de revestimiento arquitectónico autooxidantes.

5 Esta invención se refiere a una composición de revestimiento arquitectónico autooxidante apta para ser aplicada sobre superficies a temperatura ambiente (digamos de 5 a 40°C), con luz diurna natural, por usuarios no expertos y que no emplean una protección respiratoria especial, conteniendo la composición un polímero ligante autooxidante y un sistema promotor superficial que contiene poca o ninguna cantidad de cobalto para favorecer la autooxidación de la superficie del polímero ligante.

10 La autooxidación de la composición de revestimiento arquitectónico se produce a temperatura ambiente y con luz de día natural y, por ello, se produce lentamente salvo que se acelere por la presencia tanto de un sistema promotor superficial como de un sistema promotor general. Estos promotores a menudo se denominan "secantes", pero en esta descripción se denominarán "promotores" para evitar cualquier confusión con el concepto más habitual de secado, el cual implica la pérdida de disolvente desde la composición de revestimiento después de que ésta se ha aplicado sobre la superficie.

15 Las composiciones de revestimiento arquitectónico, tales como pinturas, lacas y barnices que se autooxidan a temperatura ambiente con luz natural diurna, normalmente se utilizan *in situ* para revestir superficies que se encuentran en el interior o exterior de edificios. En consecuencia, las composiciones se denominan normalmente "composiciones de revestimiento arquitectónico autooxidantes" y deben ser aptas para su aplicación a temperatura ambiente con luz natural diurna y por usuarios no expertos que no emplean una protección respiratoria y que utilizan herramientas de aplicación sencillas tales como brochas, rodillos o esponjas. Una vez aplicado sobre una superficie, el revestimiento se seca (en el sentido de pérdida de disolvente por evaporación) y experimenta una autooxidación favorecida por diversos iones metálicos formando una capa sólida coherente seca unida a la superficie.

20 Las composiciones de revestimiento arquitectónico autooxidantes pueden comprender tanto un polímero ligante autooxidante disuelto en un disolvente orgánico, por ejemplo aguarrás, como dispersiones en agua de polímeros ligantes autooxidantes. Generalmente, las composiciones contendrán también componentes no filmógenos, tales como pigmentos particulados inorgánicos y/u orgánicos u opacificantes (por ejemplo dióxido de titanio particulado, especialmente partículas poliméricas orgánicas o rutilo, que presentan huecos) o extensores (por ejemplo tiza, dolomita, arcillas o talco), así como otros ingredientes opcionales tales como agentes de acabado mate (por ejemplo sílice), agentes estructurantes (por ejemplo quelatos de titanio o de zirconio o arcillas laponita o bentonita), agentes antiespumantes y biocidas. Las partículas de pigmento de grado rutilo están recubiertas por otros óxidos tales como sílice con el fin de minimizar la degradación del revestimiento debida a la luz.

25 El polímero ligante filmógeno autooxidante es un componente esencial de una composición de revestimiento arquitectónico autooxidante en parte debido a que se autooxida para formar la capa coherente, la cual se une a la superficie sobre la que se ha aplicado y en parte debido a que una conjuntamente cualquier componente no filmógeno que pueda estar presente en la composición, por ejemplo los componentes descritos anteriormente. Durante la autooxidación, se cree que las partes autooxidantes del polímero ligante forman enlaces reticulados entre cadenas poliméricas adyacentes, lo que resulta en un aumento notable del peso molecular promedio en peso del polímero ligante.

30 Las composiciones de revestimiento arquitectónico autooxidantes más conocidas contienen polímeros ligantes autooxidantes del tipo resina alquídica. Las resinas alquídicas se describen en las páginas 211 a 218 y 228 a 229 del Volumen 1 de la 2ª Edición del libro "Outlines of Paint Technology", de W.M. Morgans, publicado en 1988 por Griffin, Londres. El contenido de estas páginas de Morgans se incorpora aquí como referencia. Morgans explica que, en esencia, las resinas alquídicas son condensados de ácidos dicarboxílicos con alcoholes polihídricos a los que se unen partes de cadenas largas que contienen insaturaciones etilénicas autooxidantes. Estas partes de cadena larga se obtienen generalmente a partir de aceites vegetales. Las resinas alquídicas que contienen del 60 al 85% en peso de tales partes se suelen denominar alquidas de "aceites largos", mientras que las que contienen del 45 al 60% en peso se denominan alquidas de "aceites medianos" y las que tienen solamente del 25 al 45% se denominan alquidas de "aceites cortos". Las resinas alquídicas pueden ser vulnerables al amarilleo con el tiempo y, por tanto, se debería evitar la presencia de partes cicloalqueno, ya que éstas agravan el problema del amarilleo. Las resinas alquídicas deberían evitar también partes oxidantes tales como grupos alil éter, que se degradan para producir acroleína, que es un lacrimógeno potente y un tóxico doloroso y posiblemente peligroso para los usuarios que no lleven protección respiratoria. Ejemplos de partes autooxidantes adecuadas incluyen aquellas que se derivan del aceite de linaza, aceite de soja, aceite de cartamo, aceite de semillas de algodón, aceite de ricino deshidrogenado, aceite de tall y aceite de tung.

35 Ejemplos de ácidos dicarboxílicos adecuados para su utilización en la elaboración de resinas alquídicas incluyen los ácidos ortoftálico, isoftálico, tereftálico, maleico, fumárico, adípico y sebácico, o sus anhídridos. Alcoholes polihídricos adecuados incluyen etilenglicol, glicerol, pentaeritritol, 1,2-propilenglicol, trimetilolpropano y neopentilglicol.

40 Tal como se ha mencionado anteriormente, los polímeros ligantes autooxidantes no activados, tales como las resinas alquídicas, se autooxidan demasiado lentamente a temperatura ambiente con luz natural diurna para ser de uso práctico en las pinturas arquitectónicas, porque éstas se aplican *in situ* y no en una fábrica, donde la autooxidación puede acelerarse de forma adecuada utilizando una radiación de alta energía (por ejemplo, radiación actínica) o por

secado en una estufa a temperaturas muy por encima de la temperatura ambiente. Claramente, no es muy viable proporcionar instalaciones de radiación de alta energía o de secado en estufa *in situ*, especialmente para si van a ser utilizadas por usuarios no experimentados; por ello, las composiciones de revestimiento arquitectónico deben contener sistemas promotores para acelerar su autooxidación. Sistemas promotores típicos se describen (bajo el nombre alternativo de “secantes”) en las páginas 159 y 160 de la 3ª Edición del libro “Introduction to Paint Chemistry and Principles of Technology”, GPA Turner, publicado en 1988 por Chapman and Hall, Londres. Se incorpora aquí el contenido de estas páginas 159 y 160 como referencia.

Tal como se ha indicado anteriormente, existen dos tipos de sistemas promotores comúnmente empleados en pinturas arquitectónicas, a saber: “promotores superficiales” y/o “promotores generales”. Los promotores de superficie aceleran la autooxidación en las capas superficiales del revestimiento aplicado, probablemente por catálisis de la absorción de oxígeno y descomposición de los peróxidos para formar radicales libres que provocan la reticulación. Por el contrario, los promotores generales aceleran el aumento del peso molecular promedio en peso del polímero ligante en los niveles inferiores del revestimiento. Promotores de superficie convencionales comprenden carboxilatos, preferentemente octoatos, 2-etilhexanoatos o naftenatos de cobalto, manganeso, vanadio, hierro, cromo, cobre, estaño y cerio. Los promotores generales convencionales comprenden los compuestos carboxilato anteriormente mencionados junto con uno o más carboxilatos de zirconio, calcio, bario, estroncio, litio, sodio, potasio, zinc, neodimio, bismuto, plomo y aluminio, así como alcóxidos de aluminio.

Para conseguir velocidades de autooxidación superficial suficientemente rápidas, los promotores de superficie convencionales se emplean normalmente en una cantidad tal que la concentración de sus iones de metales de transición, con respecto al peso de todo el polímero ligante autooxidante de la composición, sea al menos del 0,001% en peso hasta el 0,1% en peso, siendo el rango preferente entre el 0,04 y el 0,07% en peso. Para conseguir velocidades suficientemente rápidas para la supuesta autooxidación en los niveles inferiores de un revestimiento se suelen utilizar los promotores generales convencionales en una cantidad tal que la concentración de todos sus iones metálicos, con respecto al peso del polímero ligante autooxidante de la composición, sea de al menos el 0,3% en peso y generalmente hasta el 2% en peso, siendo el rango preferente entre el 0,5 y el 1,5% en peso.

Diversos iones de metales de transición, en especial de cobre, hierro, cromo o manganeso, decoloran las composiciones de revestimiento, salvo que éstas estén muy pigmentadas. La decoloración debida a los iones cobalto es mucho menor y, por ello, los carboxilatos de cobalto se han establecido como los promotores de superficie preferentemente utilizados en las pinturas arquitectónicas, ya que su empleo conlleva que resulte más fácil obtener tonos color pastel claros, muy populares. Sin embargo, actualmente se sospecha que los iones cobalto puedan ser cancerígenos, por ello tendrían que ser utilizados solamente en sistemas donde la concentración de iones cobalto se encontrara por debajo del 0,01% en peso, con respecto al copolímero ligante autooxidante. Preferentemente, los sistemas promotores no deben contener iones cobalto en absoluto, es decir deben ser sistemas promotores sin cobalto.

A menudo se utilizan fotoiniciadores junto con una radiación de alta energía (con frecuencia denominada radiación “actínica”) para acelerar la reticulación de las pinturas aplicadas bajo las condiciones de fábrica. Las páginas 222 y 223 de Turner, *ibid*, describen composiciones industriales de revestimiento que contienen fotoiniciadores y poliésteres insaturados o polímeros acrílicos insaturados (incluyendo metacrilatos). Turner establece que los artículos planos revestidos con las composiciones pueden trasladarse bajo potentes lámparas ultravioletas que irradian los artículos revestidos con una luz ultravioleta artificial de alta energía, la cual descompone el fotoiniciador generando radicales libres que endurecen el revestimiento y crean una capa seca coherente. De forma similar, la Especificación de Patente de Estados Unidos US 4 387 190 (publicada en 1983) describe que se puede utilizar una combinación de fotoiniciadores y radiación actínica como alternativa a la autooxidación para polimerizar aquellos revestimientos que contienen metacrilatos de dicitlopentenilo o alcoximetacrilatos. La radiación actínica es una radiación de alta energía de tipo adecuado de la que se dispone en las fábricas, mientras que la luz diurna o una luz de baja energía sólo está disponible realmente *in situ* en un edificio. Esto significa que los revestimientos de la US 4 387 190 que contienen fotoiniciadores no son composiciones de revestimiento arquitectónico.

La Especificación de Patente Europea EP 0 234 641A (publicada en 1986) describe composiciones de revestimiento autooxidantes que contienen grupos alil éter para permitir la utilización de disolventes poco volátiles. Tal como se ha mencionado anteriormente, las partes alil éter se degradan para producir acroleína, que es un lacrimógeno potente y, por tanto, las composiciones de revestimiento no son adecuadas para ser empleadas como composiciones de revestimiento arquitectónico, ya que las composiciones de revestimiento arquitectónico deben poder ser utilizadas por personas no provistas de respiradores.

Es un objeto de esta invención proporcionar una composición de revestimiento arquitectónico autooxidante adecuada para su aplicación sobre superficies a temperatura ambiente y con luz diurna natural, por usuarios no expertos que no tienen protección respiratoria, conteniendo la composición un polímero ligante autooxidante y un sistema promotor que presenta una concentración baja o que no presenta iones cobalto para activar la autooxidación del polímero ligante.

En consecuencia, esta invención proporciona una composición de revestimiento arquitectónico autooxidante adecuada para su aplicación sobre superficies por usuarios no expertos que no tienen protección respiratoria, a temperatura ambiente y con luz diurna natural, conteniendo la composición un polímero ligante autooxidante y un sistema promotor para activar la autooxidación superficial del polímero ligante autooxidante, conteniendo el sistema

## ES 2 285 345 T3

- a) menos del 0,01% en peso (preferentemente el 0% en peso) de iones cobalto, con respecto al peso del polímero ligante autooxidante de la composición de revestimiento,
- b) del 0,001 al 0,04% en peso (con respecto al peso del polímero ligante autooxidante de la composición de revestimiento) de iones metálicos distintos de iones cobalto, siendo los iones metálicos los que activan la autooxidación superficial,
- c) al menos un fotoiniciador activable por luz natural diurna, preferentemente presente en una cantidad del 0,3 al 2% en peso con respecto al peso del polímero ligante autooxidante de la composición y en particular en una cantidad del 0,5 al 1,5% en peso.

Los revestimientos obtenidos no se ven afectados por el amarilleo agravado causado por las partes dicitropenteno. También tienen menos olor que las pinturas arquitectónicas autooxidantes convencionales y, por supuesto, no están contaminados por la acroleína procedente de la degradación de grupos alil éter. La composición de revestimiento autooxidante puede contener también otros componentes convencionales, tales como los componentes no filmógenos mencionados anteriormente. En particular, pueden contener pigmentos/ opacificantes como rutilo (y especialmente rutilo de grado pigmento), aunque se pueda pretender que los pigmentos impidan la llegada de luz al fotoiniciador.

Preferentemente los iones metálicos distintos del cobalto y que activan la autooxidación superficial son manganeso y/o vanadio porque favorecen una velocidad de autooxidación mayor más que lo hacen otros iones no de cobalto. De los dos, el manganeso es el más rápido. Los iones metálicos pueden ser seleccionados también o adicionalmente de entre, por ejemplo, níquel, hierro, cromo, cobre, estaño y cerio. La concentración total preferente de iones metálicos promotores de la autooxidación superficial en la composición de revestimiento es del 0,004 al 0,03% en peso, con respecto al peso del polímero ligante autooxidante de la composición de revestimiento.

Se ha descubierto que la utilización de una concentración baja de iones metálicos de no cobalto promotores de la autooxidación en combinación con al menos un fotoiniciador consigue una proporción de autooxidación que es aceptablemente similar en velocidad a lo que se puede lograr con los sistemas promotores convencionales de cobalto. Se determina la alta velocidad de autooxidación superficial viene por el corto período de tiempo necesario para que el revestimiento esté seco al tacto. Este período de tiempo se denomina "tiempo de secado al tacto" y más adelante se describe un procedimiento para medirlo. De forma similar, una alta velocidad de supuesta autooxidación de los niveles inferiores del revestimiento viene determinada por el corto tiempo necesario para que el revestimiento resista la penetración de una aguja de poco peso. Este período se denomina "tiempo de secado completo" y más adelante también se describe un procedimiento para medirlo.

Se ha descubierto que sólo son necesarias bajas concentraciones de iones manganeso o vanadio para un desarrollo exitoso de esta invención y, por tanto, el nivel de decoloración de la capa seca de pintura es cuanto menos tolerable e incluso puede ser menor que los niveles causados por los sistemas con cobalto convencionales. La decoloración es inversamente proporcional al porcentaje de blanco en el color de la capa seca y el porcentaje de blanco puede medirse adecuadamente por técnicas espectrofotométricas convencionales. Por tanto, el porcentaje de blanco es una medida inversa conveniente de la decoloración.

Con frecuencia los sistemas de promotores superficiales con manganeso/fotoiniciador tienen otra ventaja cuando se utilizan en pinturas brillantes, ya que la capa seca de pintura brillante tiene normalmente un brillo especular más alto que las pinturas correspondientes que contienen un sistema promotor superficial convencional con cobalto. El brillo especular se mide de acuerdo con el Estándar Británico 3900 Parte D5 de 1995 utilizando un ángulo de incidencia de 60° ó 20°, pero se emplea 60° para el propósito de esta descripción.

El fotoiniciador debe poder ser activado por luz natural diurna, que comprende luz en un rango de longitud de onda de 350 a 600 nm (o incluso hasta 650 nm) o por una iluminación de baja energía similar procedente de fuentes de iluminación del tipo encontrado en los edificios, por ejemplo de lámparas de filamento de tungsteno de 40 a 250 vatios o de tubos fluorescentes. Las fórmulas gráficas de algunos de estos fotoiniciadores, junto con sus espectros de absorbancia, se muestran en las Figuras 1 y 2 adjuntas a esta descripción. Algunos de los fotoiniciadores son solamente absorbentes en parte del rango de longitud de onda y, por tanto, es preferente utilizarlos en combinación con aquellos que absorben en otras partes del rango. Una combinación particularmente preferente comprende óxido de dibenzoilfenilfosfina y canforquinona. Otros fotoiniciadores adecuados para su utilización con la luz diurna se relacionan en la Especificación de Patente de Estados Unidos US 6 548 565B, 2003, (véase el párrafo a caballo entre las columnas 6 y 7), cuyo contenido se incorpora aquí como referencia, o en la Especificación de Patente Europea EP 1 048 706 publicada en 2000 (véanse los párrafos 21 y 22, cuyo contenido se incorpora aquí como referencia). Los fotoiniciadores especialmente preferentes tienen absorbancias altas a las longitudes de ondas no absorbidas por el rutilo.

Preferentemente, los sistemas de promotor de superficie con metal/ fotoiniciador tendrían que utilizarse en combinación con al menos uno de los promotores completos convencionales. Los sistemas promotores completos que comprenden combinaciones de dos cualesquiera o de los tres carboxilatos de zirconio, calcio y litio, son especialmente preferentes.

## ES 2 285 345 T3

Esta invención también proporciona un método para aplicar una capa seca de una composición de revestimiento arquitectónico sobre una superficie a la cual se aplica un revestimiento de la composición sobre su superficie, a temperatura ambiente, caracterizado porque la composición contiene un polímero ligante autooxidante y un sistema para activar la autooxidación superficial del polímero ligante autooxidante y porque el sistema contiene

- a) menos del 0,01% en peso (preferentemente el 0% en peso) de iones cobalto, con respecto al peso del polímero ligante autooxidante de la composición de revestimiento,
- b) del 0,001 al 0,04% en peso (con respecto al peso del polímero ligante autooxidante de la composición de revestimiento) de iones metálicos distintos de iones cobalto, siendo los iones metálicos los que activan la autooxidación superficial, y
- c) al menos un fotoiniciador activable por luz natural diurna, preferentemente en una cantidad del 0,3 al 2% en peso, con respecto al peso del polímero ligante autooxidante en la composición, y en particular del 0,5 al 1,5% en peso.

y la composición de revestimiento se aplica a la superficie bajo iluminación por luz (en especial por luz natural diurna) de una longitud de onda situada en el rango de 350 a 650 nm. El método puede utilizarse *in situ* para revestir superficies que se encuentran en el interior o el exterior de edificios y no requiere la utilización de radiación de alta potencia y condiciones cuidadosamente controladas, más adecuadas para los métodos realizados en fábricas.

Esta descripción viene acompañada de las figuras, las cuales:

Figuras 1 y 2: muestran las fórmulas gráficas de los fotoiniciadores junto con sus espectros de absorción.

Figura 3: representación esquemática en perspectiva a un escala exagerada del aparato utilizado en el procedimiento de "Medida del Tiempo de Secado Completo".

Figura 4: corte a escala más amplia de un detalle de la Figura 3.

La invención se ilustra además por los Ejemplos siguientes, de los cuales los Ejemplos A a G son comparativos. En los Ejemplos, la temperatura ambiente era de aproximadamente 18°C y el tiempo de secado al tacto y el tiempo de secado completo se miden utilizando los procedimientos siguientes:

### *Medida del Tiempo de Secado al Tacto*

El tiempo para que un revestimiento recién aplicado esté seco al tacto se mide mediante un procedimiento de deposición de arena como sigue:

Se desengrasó con acetona una superficie de vidrio plana. El revestimiento cuyo tiempo de secado debe medirse se aplica con un esparcidor de bloque, a 20°C y con un 50% de humedad relativa, hasta un espesor de 50 a 60  $\mu\text{m}$ . Se deja secar este revestimiento a 20°C y con un 50% de humedad relativa, condiciones que se mantienen durante todo el procedimiento de medida.

Una tolva que tiene una pequeña abertura en su base se rellena de arena que luego sale por la abertura. El revestimiento a secar pasa por debajo de la salida de la tolva a una velocidad de 25,4 mm/hora mientras cae arena sobre el mismo. Inicialmente, la arena se pega al revestimiento, que sigue estando húmedo, pero a medida que pasa el tiempo, el revestimiento se seca y se autooxida y llega un punto en el que la arena deja de pegarse. El tiempo que lleva alcanzar este punto se considera como el "tiempo de secado al tacto". Se detecta fácilmente el punto soplando la arena suelta del revestimiento completamente seco para dejar un rastro de arena pegada de una cierta longitud, a partir de la cual se obtiene el tiempo de secado al tacto dividiendo la longitud por la velocidad a la cual el revestimiento pasa debajo de la abertura.

### *Medida del Tiempo de Secado Completo: Método de Beck Koller*

El método de Beck Koller mide el tiempo de secado completo midiendo el tiempo necesario para que un revestimiento recién aplicado sea resistente a la penetración de una aguja de poco peso. El método emplea el aparato de Beck Koller que se muestra esquemáticamente en la Figura 3 y a escala exagerada en la Figura 4. El aparato de Beck Koller está disponible de Mickle Laboratory Engineering Company of Gomsall, Surrey, Inglaterra.

La Figura 3 muestra una aguja 1 movida por un brazo 2 unido a un muñón de varilla 3 horizontal montado entre transportadores verticales paralelos 4. La aguja 1 penetra hacia abajo en un revestimiento 5 de la composición de revestimiento que ha sido aplicado a una placa de vidrio 6 y que luego se aplicó a una caja metálica 7. Se muestra parte de la caja 7 por separado para mostrar el agujero 9 y el tornillo 10. Los extremos inferiores de los transportadores 4 están unidos por la barra 8 que contiene el agujero con rosca 9 por el cual pasa el tornillo motor 10 roscado rotativo.

La rotación del tornillo 10 en una dirección adecuada acciona los transportadores 4 y la aguja 1 en la dirección de la flecha A. Cuando el revestimiento 5 está recién aplicado sigue siendo un líquido viscoso y así, cuando la aguja 1 se encuentra en el punto 11 (véase la Figura 4), puede penetrar a través del revestimiento 5 sobre la placa de vidrio 6 y

## ES 2 285 345 T3

5 crear una incisión 13. A medida que la aguja 1 sigue moviéndose en la dirección A, el secado y la autooxidación del revestimiento 5 continúan y su resistencia a la penetración por la aguja 1 aumenta, haciéndose la incisión 13 menos profunda, hasta el punto 12, donde la resistencia es total y no se produce ninguna penetración. La distancia entre el punto 11 y el punto 12 se mide y se utiliza, conociendo también la velocidad de la aguja 1, para calcular el tiempo que lleva alcanzar el punto 12. Se considera que este tiempo es el “tiempo de secado completo”.

10 Se aplica el revestimiento 5 a la superficie de la placa de vidrio 6 como en el procedimiento de Tiempo de Secado al Tacto, salvo que se aplicó con un espesor de 100  $\mu\text{m}$ . La aguja 1 es un cilindro de 1 mm de diámetro y una longitud de 40 mm y se apoya sobre el revestimiento con una fuerza de 4g en peso. La aguja 1 se desplaza a una velocidad de 12,25 mm/hora. De nuevo, se mantuvieron durante todo el procedimiento una temperatura de 20°C y una humedad relativa del 50%.

### Ejemplo 1

15 *Preparación de una pintura de prueba, pero omitiendo un sistema promotor de superficie*

20 En primer lugar se preparó una composición preliminar de bentonita y una composición preliminar de rutilo. La composición de bentonita se obtuvo agitando conjuntamente un 10% en peso de arcilla de bentonita, un 35% en peso de una resina alquídica de aceite largo autooxidante y un 55% en peso de un disolvente hidrocarburo alifático. La composición de rutilo se obtuvo agitando conjuntamente un 68% en peso de partículas de rutilo de grado pigmento, un 21,5% en peso de una resina alquídica de aceite largo autooxidante y un 10,5% en peso de un disolvente hidrocarburo alifático.

25 Las composiciones preliminares, junto con los demás componentes mostrados en la Tabla 1 se añadieron a su vez a un recipiente de mezcla cilíndrico de 5 litros provisto de paletas de agitación. Se llevó a cabo la agitación haciendo girar las paletas a una velocidad de 400 rpm durante la adición de los componentes y se continuó a una velocidad de 400 rpm durante otros 10 minutos. Se obtuvo una pintura de prueba homogénea a la cual se podían añadir luego varios sistemas de promotores de superficie.

30 Ejemplos 2 y 3

### Ejemplo comparativo A

35 Se tomaron tres cantidades de 300 g de la pintura de prueba elaborada en el Ejemplo 1 y dentro de cada una se agitó uno de los sistemas promotores de superficie tal como se muestra en la Tabla 2. La cantidad de cada ingrediente de los sistemas promotores utilizados también se muestran en la Tabla 2, expresadas en porcentaje en peso con respecto al peso total del polímero ligante alquídico autooxidante en la cantidad de 300 g.

TABLA 1

<b>Formulación de la pintura de prueba adecuada para la adición posterior de un promotor de superficie</b>	
<b>Componente</b>	<b>% en peso utilizado</b>
*Resina alquídica de aceite largo autooxidante	34,00
Resina alquídica de aceite corto autooxidante	2,90
Composición preliminar de bentonita	2,00
Disolvente hidrocarburo alifático	2,00
Composición preliminar de rutilo	34,25
**Tixótopo alquídico autooxidante poliamida modificado	16,00
Biocida	0,40
Octoato de zirconio mediante el promotor seco	1,40
Octoato de calcio mediante el promotor seco	1,69
Octoato de litio mediante el promotor seco	0,90
Aceite de dimetilsilicona: auxiliar de fluidez	0,15
Disolvente hidrocarburo alifático	4,31
*Una alquida de aceite largo procedente de pentaeritritol, anhídrido ftálico y ácido graso de tall	
**Una alquida de aceite medio	

## ES 2 285 345 T3

Cada una de las cantidades de pintura que contienen ahora los sistemas de promotores de superficie se sometió a las medidas del tiempo de secado superficial bajo luz procedente de tubos fluorescentes domésticos convencionales de 60 vatios o en oscuridad y a temperatura ambiente o a 8°C, tal como se indica en la Tabla 3, que muestra también los tiempos de secado de la superficie que se lograron. Para las pinturas se midió el tiempo de secado completo a temperatura ambiente o a 8°C, de nuevo tal como se indica en la Tabla 3. Los resultados obtenidos figuran en la Tabla 3.

TABLA 2

<b>Promotores de superficie utilizados</b>			
<b>Ejemplo</b>	<b>Iones metálicos % en peso</b>	<b>"Irgacure" 819 % en peso</b>	<b>Canforquinona % en peso</b>
2	0,019% en peso *Mn	0,53	0,53
3	0,019% en peso *Mn	1,06	0,27
A	0,064% en peso Co	-	-
"Irgacure" 819 es óxido de dibenzoilfenilfosfina y lo suministra CIBA Geigy, Basilea, Suiza.			
*De "Dapro" 5005 suministrado por Elementis Plc of Staines, Inglaterra.			

De igual manera, los revestimientos de 100 µm de espesor de las pinturas se aplicaron cada uno a un panel de vidrio como en el procedimiento de Tiempo de Secado al Tacto y se dejaron secar las capas durante 24 horas a 20°C y a una humedad relativa del 50%. El brillo especular de cada pintura se determinó según el Estándar Británico 3900: Parte D5, 1995, y bajo un ángulo de 60°. Se muestran los resultados en la Tabla 3.

Las capas finales secas de las pinturas aplicadas como para las medidas de brillo descritas anteriormente se evaluaron en cuanto a la dedida del blanco después de 1 hora y después de 24 horas a partir de la aplicación de los revestimientos. Las medidas se llevaron a cabo por las técnicas espectrofotométricas convencionales y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

La Tabla 3 muestra que la superficie y los tiempos de secado completo de los sistemas promotores que contienen iones manganeso y fotoiniciadores son tolerables, mientras que los factores de brillo obtenidos son apenas mejores que los obtenidos utilizando un sistema promotor convencional con iones cobalto y los blancos obtenidos son notablemente más altos, lo que significa que los sistemas manganeso/fotoiniciador provocan menos decoloración y, en particular, menos amarilleo.

TABLA 3

<b>RESULTADOS DE LAS PRUEBAS</b>									
<b>Ejp.</b>	<b>Tiempo de secado superficial (horas)</b>				<b>Tiempo de secado completo (h)</b>		<b>Brillo</b>	<b>% Blanco</b>	
	<b>T.ambiente</b>		<b>8°C</b>		<b>T.ambiente</b>	<b>8°C</b>		<b>Tras 1h</b>	<b>Tras 24h</b>
	<b>con luz</b>	<b>sin luz</b>	<b>con luz</b>	<b>sin luz</b>					
2	3,25	4,5	4,75	7,75	8,5	15,5	93	81,3	81,8
3	2,75	4,5	4,5	7,5	5,5	11	92	80,3	80,6
A	2	2,25	4	4,75	5,5	9	89	76,5	74,5

## ES 2 285 345 T3

Ejemplos comparativos B a F

### *Importancia del Manganeso o del fotoiniciador*

5 Para demostrar la importancia de los iones manganeso y del fotoiniciador se realizaron los Ejemplos Comparativos B, y D a F, en los cuales se repitió el procedimiento del Ejemplo 3 excepto que los iones manganeso o los fotoiniciadores fueron omitidos, tal como se indica en la Tabla 4. En el Ejemplo Comparativo C, se triplicó la cantidad de manganeso utilizada mientras que se omitían los fotoiniciadores. Los Tiempos de Secado al Tacto logrados tanto a partir del secado realizado bajo luz a temperatura ambiente y en oscuridad como en el Ejemplo 3 figuran también en la Tabla 4.

TABLA 4

<b>IMPORTANCIA DEL MANGANESO Y DE LOS FOTOINICIADORES</b>					
<b>Ejp.</b>	<b>Mn</b>	<b>"Irgacure" 819</b>	<b>Canforquinona</b>	<b>Tiempo de Secado al Tacto (h)</b>	
				<b>con luz</b>	<b>en oscuridad</b>
3	Sí	Sí	Sí	3,5	6
B	No	Sí	Sí	> 12	> 12
C	*Sí	No	No	3,75	3,5
D	Sí	No	No	6,5	> 8,5
E	Sí	No	Sí	5,75	7,5
F	Sí	Sí	No	3,5	6

\* Se utilizó un 0,056% en peso de iones manganeso.

El Ejemplo F sugiere que la canforquinona no mejora los tiempos de secado al tacto, así que se añade para los tiempos de secado completo.

40 Ejemplo 4

### *Preparación de una pintura de prueba alternativa omitiendo de nuevo el promotor de superficie*

45 En primer lugar se elaboró una composición preliminar de rutilo como en el Ejemplo 1 y luego se añadió con los demás componentes mostrados en la Tabla 5 a un recipiente de mezcla de 5 litros del tipo utilizado en el Ejemplo 1. Se llevó a cabo la agitación como en el Ejemplo 1 para producir una pintura de prueba homogénea alternativa a la cual se podrían añadir luego varios promotores de autooxidación superficiales.

Ejemplos 6 a 8

50 Ejemplo comparativo G

55 Se tomaron cuatro cantidades de 300 g de la pintura de prueba elaborada en el Ejemplo 5 y en cada una de ellas se agitó uno de los sistemas promotores de superficie de vanadio o cobalto como se muestra en la Tabla 6.

TABLA 5

<b>Formulación de una pintura de prueba alternativa adecuada para la adición posterior de un promotor de superficie</b>	
<b>Componente</b>	<b>% en peso utilizado</b>
* Resina alquídica de aceite largo autooxidante	40,3
Disolvente hidrocarburo alifático	3,0
Composición preliminar de rutilo	34,3
**Tixótopo alquídico autooxidante poliamida modificado	12,2
Biocida	0,4
Octoato de zirconio mediante el promotor seco	1,2
Octoato de calcio mediante el promotor seco	1,7
Aceite de dimetilsilicona: auxiliar de fluidez	0,1
Disolvente hidrocarburo alifático de alto punto de ebullición	6,7
	100,0
*Alquida de aceite largo procedente de pentaeritritol, anhídrido ftálico y ácido graso de resina líquida	
** Alquida de aceite medio	

La cantidad de cada ingrediente de los sistemas promotores utilizados se muestran también en la Tabla 6, expresadas como porcentaje en peso con respecto al peso total del polímero ligante alquídico autooxidante en una cantidad de 300 g. Cada una de las cantidades de pintura que contenían ahora sistemas de promotores de superficie fue sometida a temperatura ambiente en su superficie y a medidas de tiempo de secado completo tal como se realizó en los Ejemplos 2 y 3. Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 7. Se observará que los Ejemplos 7 y 8 se refieren a sistemas promotores que contienen solamente cantidades muy pequeñas (entre el 0,001 y el 0,007% en peso) de cobalto que no son perceptibles en cuanto al riesgo cancerígeno.

TABLA 6

<b>PROMOTORES DE SUPERFICIE UTILIZADOS</b>			
<b>Ejemplo</b>	<b>Iones metálicos (% en peso)</b>	<b>"Irgacure" 819 (% en peso)</b>	<b>Canforquinona (% en peso)</b>
6	0,006% en peso V	0,5	0,25
7	0,006% en peso Co	0,5	0,25
8	0,003% en peso Co	0,5	0,25
G	0,06% en peso Co	-	-

TABLA 7

<b>RESULTADOS DE LAS PRUEBAS</b>			
<b>Ejemplo</b>	<b>Tiempo de secado superficial (h)</b>	<b>Tiempo de secado completo (h)</b>	
	<b>con luz</b>	<b>con luz</b>	<b>sin luz</b>
6	7,75	12	11
7	-	7	8
8	5,5	9	7,5
G	3,25	5,5	4

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

En una aplicación más general de esta invención, especialmente cuando la decoloración es menos notable que con pinturas de color oscuro y/o altos niveles de color, se pueden utilizar fotoiniciadores con concentraciones más altas de iones manganeso, por ejemplo de hasta el 0,1% en peso con respecto al peso del polímero ligante autooxidante de la composición. Esto permite conseguir una buena velocidad de autooxidación incluso en pinturas de fuertes colores absorbentes de luz y también buenos niveles de brillo. Típicamente, las pinturas de color oscuro y/o altos niveles de color tienen un factor claridad/oscuridad de más de 60 y un factor de color de más de 70 de acuerdo con el NCS o Swedish Standard Color Atlas identificado como Estándar Sueco 01 91 02.

Es ahora deseable que si se deben emplear iones cobalto como promotores se utilicen entonces en concentraciones muy pequeñas, por debajo del 0,01% en peso con respecto al peso del polímero ligante autooxidante de la composición. Por supuesto, esto resulta en un mayor retraso de la activación de la autooxidación, pero la Tabla 7 demuestra que el retraso puede ser contrarrestado, al menos en parte, por el uso de iones cobalto en combinación con los fotoiniciadores. Preferentemente, la concentración de iones cobalto tiene que ser de al menos el 0,001% en peso. Por tanto en una modificación de esta invención, el sistema promotor de superficie comprende del 0,001 al 0,01% en peso de iones cobalto y ningún otro ión metálico.

REIVINDICACIONES

5 1. Composición de revestimiento arquitectónico autooxidante adecuada para su aplicación sobre superficies por usuarios no expertos que no tienen protección respiratoria, a temperatura ambiente y bajo luz natural diurna, conteniendo la composición un polímero ligante autooxidante y un sistema promotor para activar la autooxidación del polímero ligante autooxidante, **caracterizada** porque el sistema contiene

10 a) menos del 0,01% en peso de iones cobalto, con respecto al peso del polímero ligante autooxidante de la composición de revestimiento,

b) del 0,001 al 0,04% en peso (con respecto al peso del polímero ligante autooxidante de la composición de revestimiento) de iones metálicos distintos de iones cobalto, siendo los iones metálicos los que activan la autooxidación superficial,

15 c) al menos un fotoiniciador activable por luz natural diurna, preferentemente presente en una cantidad del 0,3 al 2,0% en peso con respecto al peso del polímero ligante autooxidante de la composición.

20 2. Composición de revestimiento según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la composición no contiene tampoco iones cobalto.

25 3. Composición de revestimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizada** porque la composición contiene suficiente promotor completo para que el promotor completo proporcione a la composición de revestimiento del 0,5 al 2% en peso de iones metálicos con respecto al peso del polímero ligante autooxidante de la composición.

4. Composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque en la composición está presente una combinación de dos o más fotoiniciadores.

30 5. Composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la composición contiene óxido de dibenzoilfenilfosfina como fotoiniciador.

6. Composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la composición contiene canforquinona como fotoiniciador.

35 7. Modificación de una composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque la composición promotora de superficie contiene del 0,001 al 0,007% en peso de iones cobalto (con respecto al peso del polímero ligante autooxidante de la composición de revestimiento) como únicos iones metálicos promotores de la autooxidación superficial.

40 8. Método para aplicar una capa seca de una composición de revestimiento arquitectónico a una superficie sobre la cual se aplica un revestimiento de la composición en la superficie a temperatura ambiente, **caracterizado** porque la composición contiene un polímero ligante autooxidante y un sistema promotor de superficie para activar la autooxidación superficial del polímero ligante autooxidante y porque el sistema promotor es un sistema tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores y porque la composición de revestimiento se aplica a la superficie bajo una radiación de baja energía de una luz de una longitud de onda situada en el rango de 350 a 650 nm.

45 9. Método según la reivindicación 8, **caracterizado** porque la luz es luz natural diurna.

50 10. Método según la reivindicación 8, **caracterizado** porque la luz procede de una fuente de 40 a 250 vatios.

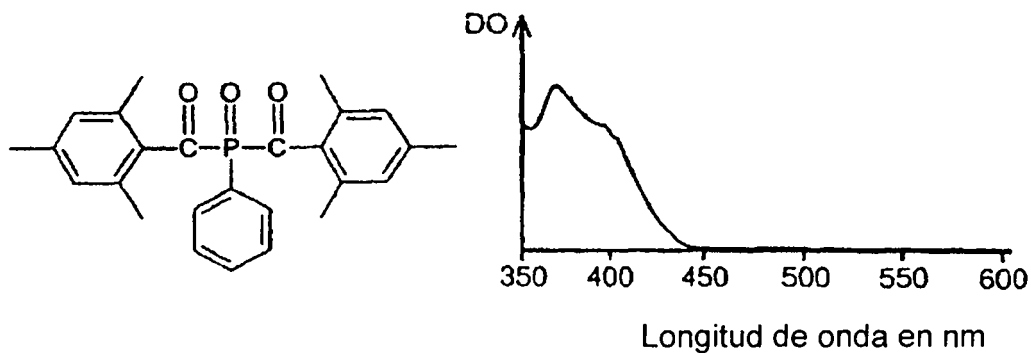
55

60

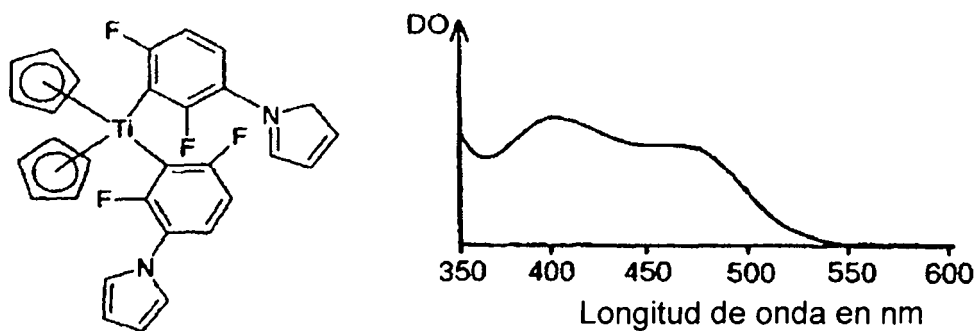
65

FIG.1

Irgacure 819



Irgacure 784



2-(4'-metoxi-1'-naftil)-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazina

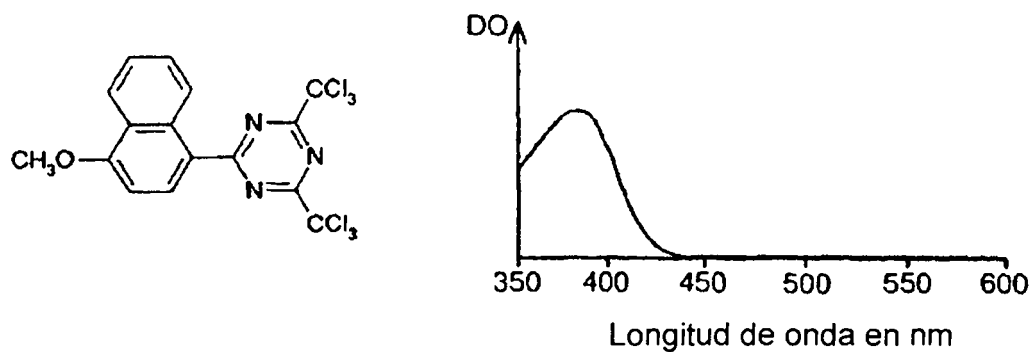
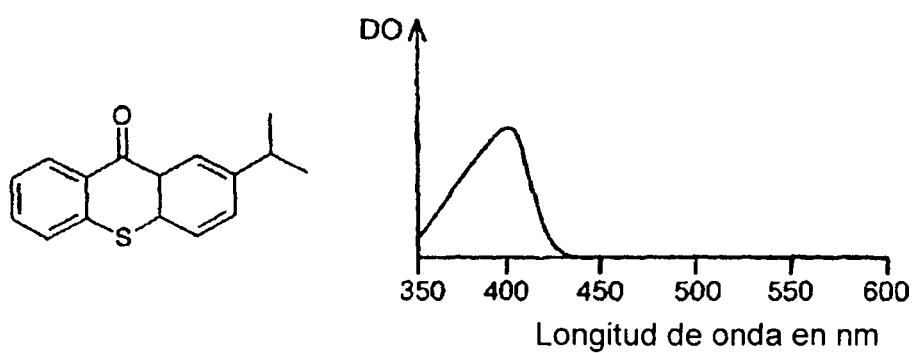


FIG. 1 (cont.)

Isopropiltioxantona



Naranja de acridina

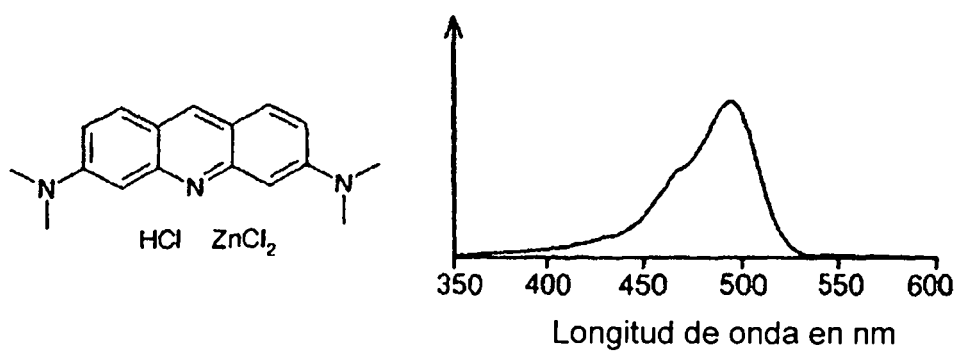
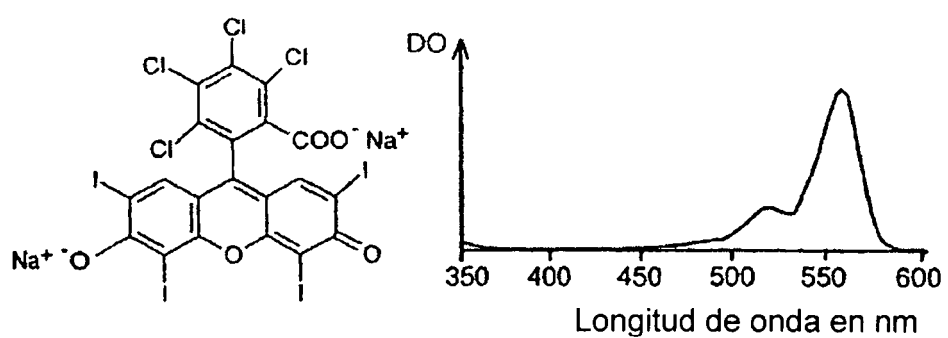


FIG.2

Rosa de bengala



3-butoxi-5,7-diiodo-6-fluorona

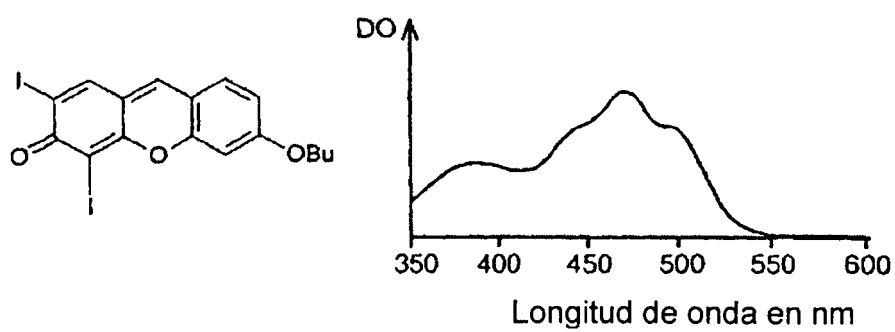


FIG. 2 (cont.)

