

NO 1959

Expediente núm. _____



244673

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

244673

PATENTE DE Invencción

.MEMORIA DESCRIPTIVA.

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** invencción por 20 años, en España

a favor de

N.V. Archer-Daniels-Midland Verkoopmaatschappij, de nacionalidad

holandesa domiciliado en Rotterdam (Holanda)

calle de Conradstraat núm. 28

por:

Procedimiento para la preparación de una emulsión formadora de película.

Nº 9579

Pat.

Agente Sr. **ROEB (D. Guillermo).**

244673



244673

C.G.

- 1 -

Memoria Descriptiva

para

una patente de Invención
por veinte años en España

a favor de la r.s.

N. V. Archer-Daniels-Midland Verkoopmaatschappij

- sociedad holandesa -

residente en

Rotterdam (Holanda)
38, Conradstraat

por:

* PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA EMULSION FORMADORA
DE PELICULA *.

Con la prioridad de solicitud patente de E.E.U.U. Serial núm.
690.632, del día 17 de Octubre de 1957.

INVENTOR: Robert A. Boller; súbdito de E.E.U.U.



24 46 73

2.-

5 El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de emulsiones perfeccionadas formadoras de película y más particularmente al procedimiento de preparar composiciones de emulsión de finas partículas, copolímeros estables de mate-
riales formadores de películas a base de aceite con monómeros
vinílicos en presencia de emulsionadores oxidantes formadores de película.

10 La literatura está repleta de escritos relativos a la preparación de composiciones formadoras de película de aceite secante a base de aceites secantes modificados diversamente. Estas
composiciones de recubrimiento son resinas alquídicas, composi-
ciones oleorresinosas y copolímeros de aceite secante y semise-
cante químicamente modificados. Estas composiciones de recubri-
15 miento se preparan bien por procedimientos de cocción y fusión, bien por procedimientos de disolvente azeotrópico. Cualquiera que sea el procedimiento seguido, en él no existe agua en el produc-
to final. Mas bien se elimina el agua casi cuando se forma duran-
te la reacción. Además estas composiciones se preparan general-
mente a temperaturas superiores a 350°F. Estos formadores de pe-
20 lícula se consideran productos acabados y se diluyen en diversos disolventes orgánicos volátiles. En algunos casos estas composi-
ciones se han hecho reaccionar también a temperaturas elevadas en ausencia de agua con monómeros vinílicos para formar capas co-
nocidas en la industria como resinas alquídicas copolímeras y
25 aceites. Estos son copolímeros de un derivado del estireno, del acrilonitrilo y de otros compuestos vinílicos. También estos se diluyen con disolventes orgánicos.



24 46 73

3.-

Una de las metas perseguida por la industria de las pinturas ha sido la eliminación de los diluyentes orgánicos en los materiales de recubrimiento formadores de película. Los intentos se han dirigido en el sentido de emplear agua para este objeto. Estos esfuerzos han dado por resultado el introducir emulsión de latex de caucho y sistema de emulsión de resina vinílica. Esencialmente éstos son copolímeros de estireno, acrilonitrilo, butadieno, isopreno, ésteres vinílicos y ésteres acrílicos.

Por los entendidos en la materia es sabido que las resinas alquídicas y los productos oleorresinosos pueden convertirse en emulsiones estables capaces de diluirse con agua y de formar buenas películas después de secarse. Sin embargo, estos productos secan más lentamente que los descritos en el presente invento. Las películas secadas poseen menor resistencia al agua, a los ácidos y a los álcalis que las películas producidas por las nuevas emulsiones aquí descritas.

Nosotros creemos que el mayor tiempo de secado para las emulsiones alquídicas y oleorresinosas se debe a las limitaciones impuestas a su grado de polimerización y a su tamaño molecular, limitación que es necesaria para emulsionarlas eficazmente. Así un peso molecular más elevado requiere una concentración más elevada de agentes emulsionantes. Estos agentes emulsionantes no pierden su naturaleza de tales durante el procedimiento de oxidación al formar la película. Consiguientemente las películas secadas presentan sensibilidad al agua y a los álcalis.

Resulta también extremadamente difícil producir partículas muy pequeñas en emulsiones de resinas alquídicas de elevado peso



24 46 73

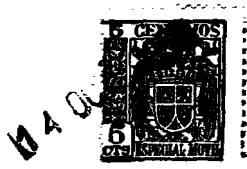
4.-

5 molecular y en vehículos oleorresinosos. Las partículas más pequeñas en emulsión contribuyen más a fijar los pigmentos, a dar coherencia a la película y a la continuidad de la misma. De aquí que es imposible lograr todas las propiedades necesarias por simple emulsión de un cuerpo alquídico u oleorresinoso preformado con agentes emulsionadores convencionales.

10 Los látices a base de caucho empleados para la preparación de pinturas, tienen ciertos inconvenientes inherentes. Son incapaces de formar cubiertas acabadas del tipo brillante o semibrillante y pobres en poder de recubrimiento en superficies acabadas lisas. Las películas de estas pinturas presentan más o menos decoloración, se descascarillan y presentan poca adhesión con el tiempo, algunas veces son difíciles de recubrir y manifiestan poca resistencia al agua a causa de la presencia de emulsionadores solubles en agua. Estas pinturas presentan la ventaja de poca o ninguna inflamabilidad, secan rápidamente y se limpian fácilmente de los medios de aplicación y de los derrames o manchas.

15 20 Nosotros hemos descubierto que los inconvenientes inherentes a los sistemas de emulsión de latex, a las alquídicas y oleorresinosas, pueden vencerse mediante reacción conjunta, en un sistema acuoso a bajas temperaturas, de un aceite secante modificado y de uno de los monómeros vinílicos con auxilio especial de un emulsionador oxidante a base de aceite.

25 El descubrimiento comprende composiciones mejoradas de recubrimiento de materiales de aceite secante excelentemente disperso en agua, modificado e insoluble en agua, con emulsionadores oxidantes solubles en agua y formadores de película y en primer



244673

5.-

5

lugar la obtención de la copolimerización de la emulsión de un aceite secante modificado con uno o varios monómeros vinílicos. Según nuestros conocimientos ni las resinas alquídicas ni los aceites secantes químicamente modificados se han hecho antes reaccionar con monómeros vinílicos en presencia de agua para producir copolímeros útiles para la formación de emulsiones de partículas finas. La técnica carecía de estas composiciones y de una información relativa a procedimientos para combinar estos componentes en una emulsión útil perseguida.

10

Los compuestos ordinarios descritos en la literatura y empleados como emulsionadores, bien sean estabilizadores aniónicos, catiónicos o no iónicos, bien coloides protectores, no producen emulsiones con las propiedades necesarias deseables. El presente invento se funda en el descubrimiento de que las composiciones a base de aceite secante y formadoras de películas se copolimerizan empleando una cantidad relativamente grande de un emulsionador oxidante a base de aceite que posee un efecto solubilizador del agua sobre los componentes de la emulsión, un efecto estabilizador sobre la emulsión y luego pierde su carácter de emulsionador durante el proceso de secado de la película. Creemos que este nuevo emulsionador oxidante y de múltiples propiedades constituye una parte integrante de la película durante el proceso de secado, tornándose insoluble en agua y/o no redispersable. Este nuevo emulsionador tiene la propiedad de hacer solubles en agua, las composiciones de recubrimiento a base de aceite secante, esto es las resinas alquídicas, los aceites secantes químicamente modificados o los aceites copolímeros, por los monó-

15

20

25



24 46 73

- 6.-

meros vinílicos, contribuyendo así para formar en el punto de la reacción un sistema homogéneo de emulsión copolímera.

5 Las emulsiones de esta clase se caracterizan por un secado excepcionalmente rápido, particularmente a la temperatura del local, para formar películas adherentes, flexibles, resistentes a los agentes químicos, duras y correosas.

10 En los sistemas presentes comerciales de pinturas emulsionadas tanto los pigmentos como las partículas polímeras se dispersan en la fase acuosa. Por consiguiente, el pigmento no se "moja" por el vehículo (partículas polímeras), como en el caso de un sistema de pintura diluída por un disolvente convencional. Esta mojadura del pigmento por el vehículo, juntamente con la cantidad de pigmento, posee una influencia pronunciada sobre el desarrollo del lustre en la película de pintura. En los sistemas
15 de emulsión, la oportunidad que tiene el polímero de "mojar" al pigmento, se encuentra al tiempo del secado de la película, cuando las partículas del polímero se unen para formar una película y unen entre sí las partículas del pigmento.

20 En esencia, por consiguiente, el objeto del presente invento, es presentar composiciones de aceite muy secante formadoras de película, que son una emulsión copolimerizada con monómeros vinílicos en presencia y con auxilio de un emulsionador oxidante a base de aceite y soluble en agua, para formar composiciones de recubrimiento o formadoras de película con una emulsión estable
25 de finas partículas y diluída con agua.

Otro de los objetos del presente invento es preparar una emulsión copolímera conteniendo aceite, estable y de finas partícu -



24 46 73

7.-

las, la cual posea una buena resistencia a las heladas, estabilidad del pH, que no sedimente el polímero y tenga una buena estabilidad química y mecánica.

5 Otro de los objetos del invento es preparar sistemas de emulsión que oxide películas secantes, continuas, resistentes al agua y a los álcalis, transparentes y que comprenden los componentes que se han emulsionado conjuntamente con un emulsionador a base de aceite, oxidable y formador de película.

10 También es objeto del presente invento el preparar una emulsión que seque en una película limpia o transparente con elevado lustre, que posea una buena adhesión y resistencia al agua, tanto en forma clara como pigmentada.

15 También es objeto del presente invento el preparar un sistema de emulsión de partículas finas que pueda utilizarse en la preparación de pinturas lisas de interiores, en sistemas primarios de cierre, en pinturas semibrillantes, de esmalte brillante y en pinturas industriales.

20 Otro de los objetos del presente invento es proporcionar un emulsionador oxidante a base de aceite que pierda sus propiedades emulsionantes después de oxidarse en la preparación de composiciones formadoras de película. Otros objetos y ventajas se deducirán de la siguiente descripción.

25 En las emulsiones de copolímeros a base de aceite aquí descritas, una cantidad relativamente grande de un emulsionador oxidante soluble en agua, a base de aceite y formador de película, sirve para "mojar" las partículas de pigmento en la pintura y produce un lustre elevado en la película seca. También las par



244673

8.-

5

tículas extremadamente finas del polímero de la emulsión son más pequeñas que las partículas de pigmento y por eso se aumenta la capacidad del vehículo de fijar el pigmento y contribuye a mejorar las características del lustre de la película. De modo general, a medida que disminuye el tamaño de las partículas, aumenta el lustre o brillo.

10

Los aceites y ácidos grasos empleados en los sistemas aquí descritos de polimerización de emulsiones son conocidos en la industria de recubrimientos protectores como secantes y semisecantes. Las fuentes de algunos aceites típicos son la semilla del algodón, cereales, nabo, sebo, semilla de soja, cacahuate, linaza, aceite de ricino deshidratado, atún, menhaden, sardinas, abeja, arenques. Estos aceites se modifican del modo después descrito.

15

El siguiente ejemplo ilustrará las emulsiones aquí descritas:

EJEMPLO I

Sistema típico genérico de polimerización de emulsión.

20

A. Agua	35-80 %
B. Emulsionador oxidante a base de aceite, soluble en agua	2-35 %
C. Agente aniónico superficialmente activo	0- 5 %
D. Agente no iónico superficialmente activo	0- 5 %
E. Catalizadores solubles del monómetro	0,05- 2 %
F. Catalizadores solubles en agua	0,05- 2 %
G. Monómero a base de aceite, insoluble en agua	3-35 %
H. Monómero vinílico	5-40%
I. Regulador del pH	0,1-1,0%

25



9.-

244673

- J. Acelerador 0,01-0,1%
- K. Amortiguador en cadena 0,05-0,2%

A continuación señalamos más datos respecto a los componentes comprendidos en la fórmula anterior.

5 A. Agua - puede emplearse cualquier agua potable clara exenta de materiales sólidos dispersos o suspendidos. Los límites extremos del agua en una emulsión estable se encuentran entre 35 y 80%, aunque se prefiere la zona de 50-60%.

B. Emulsionadores oxidantes a base de aceite, solubles en agua.

10 Un grupo de compuestos de esta familia son los componentes nuevos oxidables y formadores de película, descritos en la solicitud simultánea de pate. U.S.A. de R.D. Jerabek, Ser. Núm. 531,250. Otro grupo se basa en los aceites Clocker, como se describe en las patentes norteamericanas 2,188,882-90 inclusive.

15 Los compuestos Jerabek son composiciones de aceite y resina aplicables en la industria de cubiertas protectoras y que se han modificado para hacerlos bien solubles en agua.

20 Los componentes básicos formadores de película de los emulsionadores oxidantes son los siguientes:

- 25
1. Cuerpos oleorresinosos en los que una resina natural o sintética, por ejemplo copal, éster de goma o fenólico modificado, se hierven dentro de un aceite secante, por ejemplo de linaza, palo de quina o similares, en diversas proporciones.
 2. Resinas alquídicas, en las que el ácido dibásico, por ejemplo un ácido ftálico, maléico, se hierven conjuntamente



24 46 73

10.-

con un poliol, por ejemplo glicerol, un pentaeritritol, etc. y un ácido graso o rosínico o mezclas u otros ácidos, en una cualquiera de las miles combinaciones posibles;

5 3. Vehículos copolímeros, en los que un cuerpo oleorresinoso, una resina alquídica o un aceite secante se hacen reaccionar con un hidrocarburo cicloalifático o alifático no saturado, por ejemplo butadieno, ciclopentadieno, o aromáticos vinílicos, por ejemplo un estireno, en diversas proporciones.

10 Las composiciones básicas Jerabek deben poseer una acidez definida. Algunas veces la acidez propia de estos cuerpos es suficiente para solubilizarlos. Si no ocurre así, entonces se hacen reaccionar con ácidos bibásicos alfa-beta no saturados, o con anhídridos, por ejemplo el maléico, fumárico o sus homólogos, para formar un aducto del tipo Diels-Alder o succinílico. Así se producen ácidos de elevado peso molecular. Para hacerlos solubles en agua se neutralizan estos compuestos con amoníaco o aminas, para formar la sal correspondiente.

15 20 Estas sales o jabones amoniacales o amoniacales sustituidos se hacen bien solubles en agua utilizando un cosolvente elegido de la familia de las "cellosolves", "carbítóles", alcoholes, glicoles, ésteres, éteres y similares, preferentemente solubles en agua.

25 Las "cellosolves" y "carbítóles" son éteres glicolicos del etileno y dietileno respectivamente.

Algunos tipos de composiciones emulsionadoras oxidantes oleorresinosas Jerabek típicos se señalan a continuación, aunque sin



24 46 73

11.-

que se consideren como exclusivas:

- 5 1. Barniz oleorresinoso compuesto de aceite de linaza, de pentaeritritol, de éster rosínico que se han hecho reaccionar con maleato del ácido isopropílico hasta un grado de acidez de 71,6 y se han neutralizado con amoníaco.
2. Resina alquídica compuesta de ácidos grasos de la soja, ácido adípico, ácido benzóico y glicerol, que han reaccionado hasta un grado de acidez de 28 y se han neutralizado con dimetil-amina etanólica.
- 10 3. Resina alquídica compuesta de ácidos del aceite de linaza, ácidos isoftálico y maleico y glicerol, que se ha hecho reaccionar hasta un grado de acidez de 43 y se ha neutralizado con amoníaco.
- 15 4. Copolímero de aceite de linaza y de ciclopentadieno (proporción 83/17), más 10% de anhídrido maleico, neutralizado con amoníaco.
5. Copolímero de aceite de linaza y de ciclopentadieno (proporción 83/17), más 10% de anhídrido maléico, neutralizado con trietilamina.

20 El grupo Clocker de aceites que sirven como emulsionadores oxidantes, son los compuestos de simple adición de aceites secantes y semisecantes, como el aceite de soja, el de linaza y similares, con ácidos bibásicos alfa-beta no saturados, o con anhídridos. Esencialmente los productos de la reacción son ácidos de
25 elevado peso molecular y capaces de reacciones ácidas usuales. La esterificación y/o neutralización o ambas son las reacciones preferidas utilizadas en el presente invento.



244673

12.-

A continuación damos algunos aceites emulsionadores oxidantes del tipo Clocker, sin que esta lista sea exhaustiva.

1. Aceite de soja más 10% de anhídrido maléico, neutralizado con amoníaco.
- 5 2. Aceite de linaza más 10% de maleato del ácido metálico, neutralizado con morfolina.
3. Aceite de linaza más 8% de anhídrido maléico, esterificado con pentaeritritol, hasta una acidez de 27 y neutralizado luego con amoníaco.
- 10 4. Aceite de soja más 19% de anhídrido maléico, esterificado con pentaeritritol hasta una acidez de 67 y neutralizado con amoníaco.
- 15 5. Aceite de linaza más 10% de anhídrido maléico, esterificado hasta la mitad en éster etílico y neutralizado con amoníaco.

Cuando reaccionan con amoníaco y/o amoníaco sustituido, se tornan también solubles en agua en presencia de los cosolventes antes citados.

Los aceites Clocker se diferencian de los compuestos Jerabek por su complejidad molecular y su peso molecular. Los últimos con
20 tienen componentes resinosos, mientras los primeros no, aunque pueden emplearse ambos.

La acidez de los productos Jerabek y Clocker puede neutralizarse total o completamente, por ejemplo mediante los siguientes
25 compuestos no limitativos: amoníaco, morfolina, tri- y dimetilamina, mono- bi- y trietilamina y etanolamina. Se prefiere el amoníaco.
Evidentemente que es posible emplear una gran variedad de pro-



140

244673

13.-

ductos. Cada uno comunica ciertas propiedades a las películas secas preparadas de las emulsiones que lo contienen. En general se prefieren los productos del grupo Jerabek a los del tipo Clocker. Los primeros por efecto de su carácter resinoso producen películas más duras y correosas, aunque la elección del compuesto de cualquier grupo viene determinada por razones económicas y por el fin perseguido o por las características de la película.

En los sistemas de emulsión estos productos se emplean en el orden de 2 a 35% del peso de la emulsión. Sin embargo el orden preferido se encuentra entre 5 y 20%.

C. y D. Agentes superficialmente activos.

Pequeñas cantidades de emulsionadores sintéticos son convenientes además del emulsionador oxidante a base de aceite. Mejoran la estabilidad de la emulsión, la conversión del monómero y favorecen el control de la viscosidad. Estos emulsionadores se diferencian de los señalados en "B" anteriormente porque no pierden su carácter químico y no se convierten en estado insoluble durante la oxidación y formación de la película.

Agente aniónico superficialmente activo.

Un emulsionador aniónico proporciona las micelas en que se inicia la polimerización. Por consiguiente el tipo y cantidad de este emulsionador tiene una influencia muy pronunciada sobre la reactividad y conversión final de los monómeros. Debe advertirse que si la cantidad del emulsionador aniónico se aumenta, descenderá la resistencia al agua de la película secada.

Emulsionadores aniónicos típicos no limitativos son:



14 00

24 46 73

14.-

sulfonatos de sodio-alquilarilpoliésteres
sulfatos de sodio-alquilaril-poliésteres
sulfonato sodio-tetradecílico
sulfosuccinato sodio-dioctílico
5 sulfosuccinato disodio-n-octadecílico,
sulfosulcinato sodio-dihexílico
sulfonato de sodio-dodecil-benzeno.

La cantidad preferida es del orden de 0,4% del peso de la emulsión.

10 Agente no iónico superficialmente activo

Los emulsionadores de este grupo favorecen la estabilidad de la emulsión y el control de la viscosidad.

Algunos miembros típicos no limitativos son:

15 nonil-fenoxi-polioxietileno-etanol
éster rosínico de polietileno-glicol
iso-octil-fenoxi-polioxietileno-etanol
éter alquil-fenil-polietileno-glicólico
glicoles acetilénicos dterciarios
condensados de polioxietileno y polioxipropileno
20 monolaurato de polietileno-glicol
aductos de óxido de propileno y etileno de alcoho-

les grasos. La cantidad preferida es del orden de 1,5% del peso de la emulsión.

25 E. y F. Catalizadores de la polimerización

Se ha descubierto que bajo el punto de vista de la conversión del monómero y del tamaño de las partículas de la emulsión resulta muy ventajosa una combinación de catalizadores solubles



24 46 73

15.-

5 en agua y solubles en los monómeros. Estos catalizadores típicos son el persulfato potásico, persulfato amónico, agua oxigenada, peróxido de benzilo, peróxido de metil-cetona e hidropéroxido de cumeno. La cantidad que se ha de emplear se encuentra entre 0,05% y 2% del peso de la emulsión. La combinación preferida es de unos 0,8% a 1,0% de persulfato potásico y de unos 0,2% a 0,5% de peróxido de benzilo.

G. Monómero insoluble en agua a base de aceite

10 Un aceite modificado por reactivo vinílico se incorpora a la emulsión en la forma de un monómero insoluble en agua. El compuesto debe poseer un grupo capaz de reaccionar con el monómero vinílico para formar copolímeros homogéneos. Creemos que el aceite insoluble en agua así modificado forma un copolímero con el monómero vinílico que contribuye grandemente a la flexibilidad y adhesión de la película.

15 1.) Una variedad de monómero a base de aceite insoluble en agua se logra haciendo reaccionar un aceite secante o semisecante con un alcohol polihídrico en presencia de un catalizador básico para formar un producto de alcoholisis. Este se hace reaccionar luego con un ácido mono o dibásico alfa-beta no saturado a baja temperatura, por ejemplo a 300°-390°F.

20 Estos monómeros oleosos se derivan de la linaza, soja, aceite de pescado y de cártamo. Los aceites se alcoholizan de cualquier modo conveniente con glicerol, pentaeritritol o sorbitol auxiliándose de catalizadores básicos convencionales para alcoholisis. Los productos de la alcoholisis se esterifican luego a baja temperatura con ácidos crotonico, cinámico, maleico, fuma-



24 46 73

16.-

rico, itacónico y citracónico. En lugar de los glicéridos pueden esterificarse los correspondientes ácidos grasos, incluido el aceite de sebo, con alcohol polihídrico en exceso hasta grados de acidez preferentemente inferiores a 10.

5 Es posible un gran número de composiciones oleosas. La modificación del aceite se reconoce en la modificación ácida. La modificación ácida prácticamente dibásica puede variar desde 2% a 15% calculada por el aceite, siendo el orden preferido de 3% a 8%. El poliol utilizado es estequiométricamente equivalente al modificador ácido, más 5%-20% de exceso.

10 El aceite modificado debe poseer un punto de reactividad con el que puedan reaccionar los monómeros vinílicos de bajo peso molecular. Creemos que este punto de la reacción en la polimerización de la emulsión es el grupo etilénico del ácido radical dibásico en el aceite modificado cuidando de que la temperatura de la reacción de esterificación sea baja, esto es, del orden de 300°F a 390°F.

15 El procedimiento de preparación de monómeros de este tipo se describe en la solicitud norteamericana pendiente de patente de Konen and Boller ser. n° 378,692.

20 Si las temperaturas empleadas en las síntesis del aceite modificado son superiores a las indicadas, esto es de unos 390°F, entonces los aceites no reaccionan con los monómeros vinílicos.

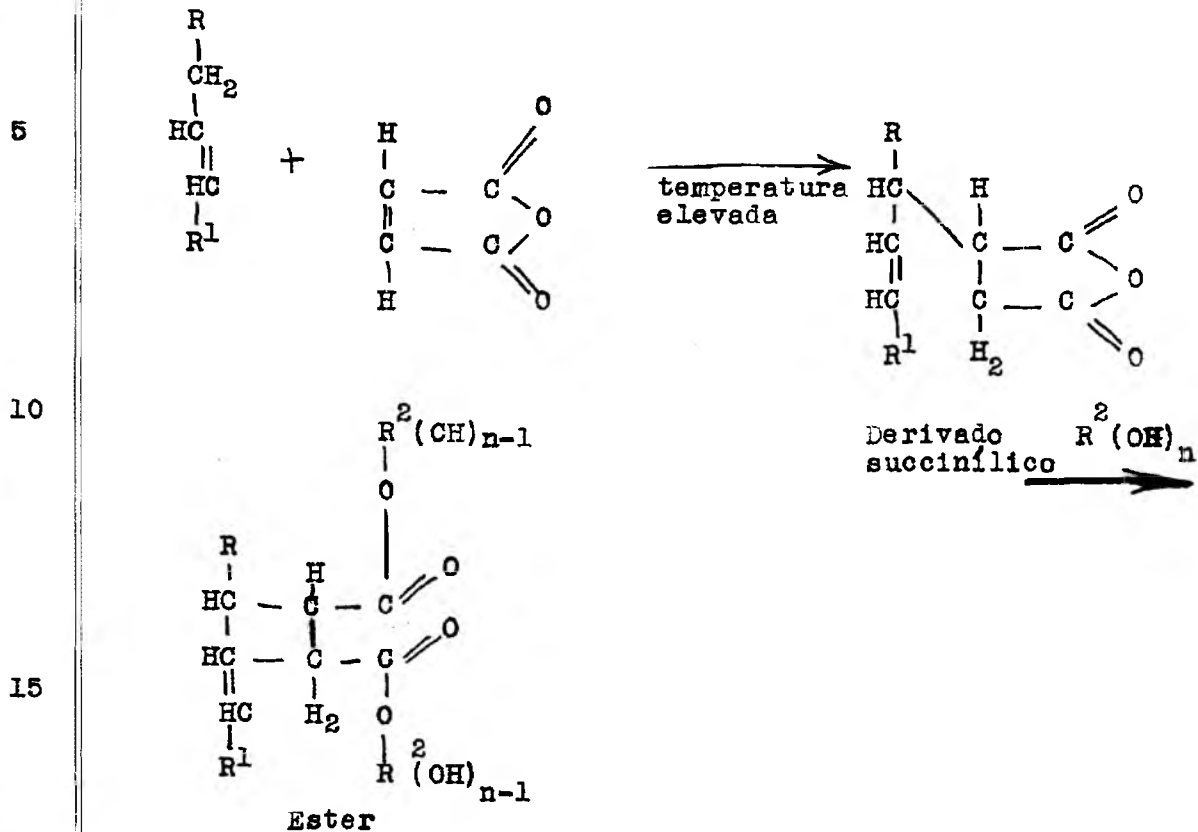
25 Las siguientes reacciones se refieren a la preparación de derivados de aceite modificado por ácido mono y dibásico alfa-beta a temperatura elevada (I) y a baja temperatura (II) y se ilustran también con anhídrico maléico, por ejemplo específicamente.



24 46 73

17.-

I. Producto de reacción a temperatura elevada que no puede emplearse en la polimerización de emulsión de esta memoria.



20

en que R y R¹ representan las partes remanentes de la molécula de aceite secante; R² es un radical de alcohol polihídrico y n es un número intermedio entre 2 y 8. El grupo o grupos etilénicos en los aceites base y los radicales R y R¹ no pueden reaccionar con monómeros vinílicos en la polimerización de la emulsión.

25

II. Esterificación a baja temperatura que proporciona un producto de reacción utilizable en las preparaciones de emulsiones de la presente memoria.



24 46 73

19.-

Las anteriores ecuaciones son únicamente ejemplos y no limitativos para demostrar la diferencia de estructuras de los aceites modificados a elevada y baja temperatura. Así en la reacción II el grupo etilénico en el puente maléico del aceite modificado es reaccionable con compuestos vinílicos, mientras que el grupo o grupos etilénicos en los radicales R^3 de ácido graso y las partes de las moléculas R^1 y R^2 del aceite en la reacción I no son reaccionables en la polimerización de la emulsión.

A continuación se indican algunos tipos preferidos de aceites modificados, preparados a baja temperatura mediante la reacción II y los cuales pueden utilizarse en la polimerización de la emulsión.

- a. Aceite de soja alcoholizado con pentaeritritol y hecho luego reaccionar con 5% de anhídrido maléico. (acidez = 8).
- b. Aceite de linaza alcoholizado con pentaeritritol y hecho reaccionar con 5% de anhídrido maléico. (acidez = 6).
- c. Aceite de soja alcoholizado con pentaeritritol y hecho luego reaccionar con 8% de anhídrido maléico. (acidez = 9).
- d. Aceite de linaza alcoholizado con pentaeritritol y hecho luego reaccionar con 8% anhídrido maléico. (acidez = 9).
- e. Aceite de soja alcoholizado con pentaeritritol y hecho luego reaccionar con 3% anhídrido maléico. (acidez = 5)

2) Otros compuestos derivados de aceite secante, útiles para la polimerización de la emulsión y que contienen un grupo reactivo con monómeros vinílicos, son los ésteres y éteres vini-

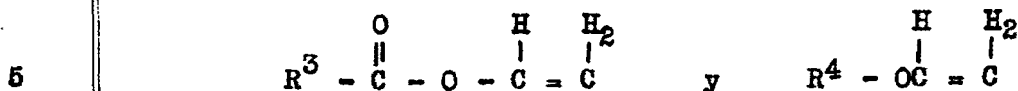


24 46 73

20.-

licos de los ácidos grasos y alcoholes grasos respectivamente.

Estos compuestos tienen las siguientes estructuras características:



en que R^3 es un radical típico de ácido graso de aceite secante y R^4 un radical alcohólico derivado del ácido que contiene R^3 .

10 3). Los productos de la esterificación derivados de ácidos grasos de aceite secante y semisecante, un aminoalcohol y cualquier forma de formaldehído o agente liberador de formaldehído son aceites insolubles en agua, utilizables en el presente invento.

15 Estos compuestos pueden obtenerse por cualquiera de los dos procedimientos que se describen en la patente inglesa 564,506 del 28 de agosto de 1944 o en la patente norteamericana 2,559,440 del 13 de julio de 1951. En la primera el aminoalcohol se hace reaccionar primeramente con formaldehído, seguido de la reacción con ácidos grasos de aceite secante o semisecante. El procedimiento de la última patente invierte este proceso. Puede emplearse paraformaldehído o 37% de formaldehído acuoso en la proporción de 2 mol por grupo amino. Para el presente invento preferimos el procedimiento de la patente inglesa.

20

25 En algunos casos conviene una ulterior modificación con ácidos bibásicos, por ejemplo el maleico, ftálico, adípico y similares.

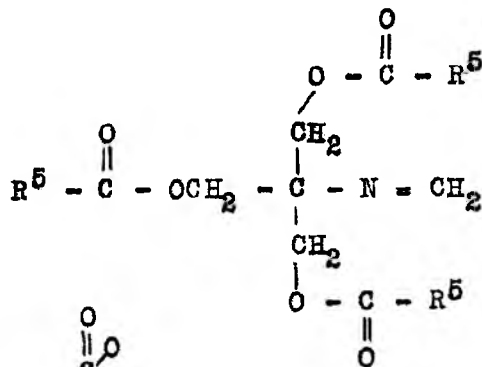
Para los objetos del presente invento los productos preferi-



24 46 73

21.-

dos son los derivados de ácido graso de la linaza y la soja. El producto final derivado del tris-(hidroximetil)-amino-metano, según se indica en la patente inglesa 564, 506, tiene la siguiente estructura:



en que R⁵ representa específicamente los radicales de ácido graso de la soja o linaza.

Aminoalcoholes que pueden utilizarse en el presente procedimiento:

- 2-amino-1,3-propanodiol
- 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol
- 2-amino-2-metilol-1,3-propanodiol
- tris(hidroximetil)-amino-metano
- 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol
- 2-amino-2-tilol-1,3-propanodiol
- 2-amino-2-isopropil-1,3-propanodiol

Para el presente invento se prefiere el tris (hidroximetil)-amino-metano a causa de su mayor actividad funcional.

En la estructura establecida para el producto de esterificación se encuentra presente el grupo -N-CH₂. Este grupo es capaz de polimerización consigo mismo o de copolimerización con monó-



244673

22.-

meros vinílicos. A causa de esta propiedad puede especialmente utilizarse como el monómero a base de aceite, insoluble en agua, en la polimerización de la emulsión.

A continuación damos algunos de los modificadores preferidos del monómero, insolubles en agua y a base de aceite:

- a. El producto de reacción de tris(hidroximetil)-amino-metano, del ácido graso de la linaza y del formaldehído. (acidez = 10).
- b. Id. con ácidos de aceite de ricino deshidratado. (acidez = 12).
- c. Id. con ácidos grasos de la soja. (acidez = 9).
- d. Id. con ácidos grasos de la soja y modificados además con 2% anhídrido maléico. (acidez = 14).

Tres grupos de monómeros insolubles en agua a base de aceite se han descrito anteriormente. Los monómeros preferidos insolubles en agua a base de aceite son los aceites modificados con ácido maléico a baja temperatura o los obtenidos a base de tris(hidroximetil)-amino-metano. Pueden utilizarse en el orden de 3% a 35% calculado por el peso de la emulsión. Se prefiere la toma de 5 a 15%.

H. Monómeros vinílicos.

Pueden utilizarse compuestos que contengan un grupo vinílico polimerizable en la emulsión. Algunos son más reaccionables que otros. Pueden emplearse como compuestos sencillos o como mezclas.

Son compuestos típicos de esta clase:



24 46 73

23.-

Estireno	Metacrilato de metilo
Alfa-metil-estireno	Metacrilato de etilo
Vinil-tolueno	Metacrilato de butilo
Divinil-benceno	Acrilato de etilo
Acrilato de metilo	Acrilato de butilo
Acrilonitrilo	Acetato de vinilo
	N-vinil-2-pirrolidona

En esta familia, después de haber examinado el coste, la facilidad de tratamiento, olor y características de la película de polímero, hemos encontrado que el vinil-tolueno es el que da resultados más satisfactorios en la polimerización de la emulsión con materiales a base de aceite. La resistencia a las alteraciones de las películas de copolímero de aceite de vinil-tolueno puede mejorarse en cierto grado empleando vinil-tolueno en unión con un metacrilato o con acrilonitrilo. Puede sustituirse hasta el 50% próximamente de vinil-tolueno.

Imprevistamente los ésteres de metacrilato disminuyen todavía más el tamaño de las partículas de la emulsión, haciendo así posible preparar productos de acabado muy pigmentados y lustrosos.

En este grupo de los monómeros vinílicos se prefiere la combinación de éster metacrilato y vinil-tolueno. El metacrilato puede reemplazar de 3 a 20 partes de vinil-tolueno. La modificación total del monómero vinílico se comprende generalmente entre 5 y 40% de la emulsión, siendo preferible del 20 al 30%.

I. Control del pH.

Cuando los catalizadores de la polimerización del tipo de per



24 46 73

24.-

5 sulfato se descomponen, resultan productos ácidos. Los ácidos
tienden a aumentar la viscosidad de la emulsión y si el pH queda
por bajo de 6,7-7,0, el emulsionador oxidante soluble en
agua puede separarse de la emulsión. Como se requiere una emul-
sión con el mayor número posible de sólidos, y con una viscosi-
dad manejable, se prefiere trenar el sistema para mantener un
pH dentro del orden de 8,2 a 8,6, durante la reacción. Por con-
siguiente se agregan de modo continuo durante la formación del
polímero en aumentos pequeño progresivo algunas bases, por ejem-
10 plo el hidróxido sódico, potásico o amónico. Se prefiere para
este objeto el hidróxido sódico y se emplea en las proporciones
de unos 0,2% a 0,5%.

J. Aceleradores.

15 Durante las polimerizaciones pueden emplearse aceleradores,
como cloruro ferroso-férrico y bisulfito sódico, para favorecer
la velocidad de la reacción o para completarla, si se quiere.
Sin embargo, en los sistemas descritos en esta memoria no se ob-
tiene ninguna gran ventaja con su empleo.

K. Amortiguadores en cadena.

20 Estos comprenden la familia de los mercaptanes terciarios.
Pueden emplearse si se quiere. En los sistemas aquí descritos
no se aprecia ninguna ventaja con su uso.

Métodos generales de preparación.

25 Se requiere un reactor equipado de un buen agitador, serpen-
tines refrigerantes y calentadores, dos tubos de adición, uno pa-
ra los monómeros G y/o H y otro para el catalizador E. Conviene
también un regulador del pH inserto en la instalación.



24 46 73

25.-

Se carga la caldera con agua, A, con el emulsionador B oxidante, a base de aceite y soluble en agua y con los otros agentes emulsionadores C y D. Se agrega a la caldera una mezcla de todo el monómero G a base de aceite e insoluble en agua, con
5 próximamente 25% del componente o componentes H de monómero vinílico y se eleva la temperatura a unos 160-170°F. En este punto se realiza una carga inicial del catalizador de la polimerización E y F. Cuando la temperatura se eleva a 185°F, se inicia la adición de la mezcla remanente del componente vinílico H. Des
10 pués de unos 15 a 45 minutos se agrega poco a poco a la disolución acuosa el catalizador F soluble en agua y el regulador I del pH. La adición del monómero H produce desde este punto una reacción exotérmica que se controla de modo que la temperatura permanezca dentro del orden de 185-195°F. Después que se ha agre-
15 gado todo el monómero H juntamente con las disoluciones del catalizador remanente F, se eleva la temperatura a unos 200-210°F. y se mantiene durante media hora a una y media horas para asegurar la reacción completa. Después de este periodo se enfría la emulsión a unos 80°F y queda preparada para embalsarse.

20 Los siguientes ejemplos son típicos aunque no limitativos, que se señalan para ilustrar la preparación de los diversos componentes de la emulsión y la misma emulsión.

EjemPlo II.

25 Este ejemplo ilustra la preparación de vehículos de la emulsión que prueban los efectos beneficiosos obtenidos por el en -



244673

26.-

pleo de emulsionadores oxidantes a base de aceite y solubles en agua, en comparación con emulsiones sin este emulsionador oxidante.

5

10

15

20

25

	<u>Partes en peso</u>		
	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>
A. Agua del grifo	41,88	41,88	41,88
B. Emulsionador (1) (tipo copolímero) oxidante, a base de aceite y soluble en agua.	19,00	- -	- -
C. Agente aniónico superficialmente activo (2)	0,40	0,40	1,20
D. Agente no iónico superficialmente activo (3)	1,48	1,48	4,45
E. Peróxido de benzoilo	0,37	0,37	0,37
F. Persulfato potásico	0,98	0,98	0,98
G. Monómero a base de aceite (4)	23,35	23,35	23,35
H. Vinil-tolueno	12,10	12,10	12,10
I. Hidróxido sódico	0,44	0,44	0,44
	<u>100,00</u>	<u>81,00</u>	<u>84,77</u>

(1) Copolímero de aceite de linaza y de ciclopentadieno (proporción 83/17) más 10% de anhídrido maléico neutralizado con amoníaco, no volátil en 43%.

(2) Tetradecilsulfonato sódico.

(3) Condensado de polioxietileno y polioxipropileno.

(4) Aceite de soja alcoholizado con pentaeritritol y hecho reaccionar con 5% anhídrido maléico a bajas temperaturas, esto es, a 300-390°F.

Procedimiento de preparación

1. Se introduce en el reactor, como antes se ha descrito, el



244673

27.-

75% de A y todo el C, D y/o B. El pH de la disolución anterior debe ser de 8,10-8,40 y puede ajustarse con hidróxido amónico o ácido acético.

5 2. Se aplica calor y agitación. Se comienza la adición de la mezcla de todo G y 25% de H y se continúa hasta terminar (unos 20 a 30 minutos) en cuyo tiempo la temperatura deberá ser de 135-145°F.

3. Se continúa la agitación y el caldeo y a 150-160°F se agrega E y el 25% de F.

10 4. A 188-190°F se comienza la adición del H remanente y en tal proporción que todo el monómero se agregue aproximadamente en dos horas a 185-195°F.

15 5. Se disuelve el 75% de F y todo el I en el 25% remanente de A y se comienza la adición de la mezcla de reacción 15 minutos después de iniciarse el monómero H en la fase 4.

La proporción debe ajustarse de modo que la disolución venga a agregarse en un período de dos horas.

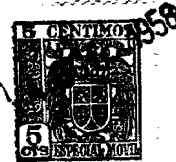
20 6. Después que se han hecho todas las adiciones completamente, se eleva la temperatura a 204-205°F y se mantiene durante hora y media para asegurar una conversión elevada del monómero.

7. Se enfría la emulsión a 80°F o temperatura inferior y se descarga.

Propiedades

	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>
Estabilidad de la emulsión	excelente	poca	buna
		(coagulado)	
Brillo y claridad de la película	excelente	--	regular
Resistencia al agua de la película seca	excelente	--	regular

25



24 46 73

28.-

Los tres ejemplos comparativos anteriores prueban las ventajas de emplear un emulsionador oxidante (columna a). La columna b es idéntica a la a pero no contiene emulsionador oxidante a base de aceite soluble en agua y no forma una emulsión estable. La columna c contiene mucho mayores cantidades de emulsionadores anió-
nicos y no iónicos convencionales. Sin embargo, la estabilidad de la emulsión fué relativamente buena, pero la película seca tenía poca resistencia al agua y un brillo o lustre y claridad solamente regulares.

EJEMPLO III

Este ejemplo ilustra la preparación de vehículos de la emulsión señalando el efecto de monómeros vinílicos mixtos frente al componente sencillo, respecto al tamaño de las partículas de la emulsión.

	<u>a</u>	<u>b</u>
A. Agua del grifo	41,88	41,88
B. Emulsionador oxidante a base de aceite, soluble en agua (1)	19,00	19,00
C. Agente aniónico superficialmente activo(2)	0,40	0,40
D. Agente no iónico superficialmente activo (3)	1,48	1,48
E. Peróxido de benzilo	0,37	0,37
F. Persulfato potásico	0,98	0,98
G. Monómero a base de aceite (4)	12,10	12,10
H. -1(vinil-tolueno	23,35	21,60
H. -2(Metacrilato de metilo		1,75
I. Hidróxido sódico	0,44	0,44
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>



244673

29.-

(1) Copolímero de ciclopentadieno y aceite de linaza más 10% de anhídrido maléico, neutralizado con amoniaco, 43% no volátil.

(2) Sulfonato de sodio-dodecil-benzano.

5 (3) Glicol acetilénico diterciario.

(4) Alquídico largo oleoso compuesto de ácidos grasos de soja, pentaeritritol, anhídrido maléico, hecho reaccionar a bajas temperaturas, esto es a 300-390° F.

El método de fabricación es idéntico al del ejemplo II.

10 La emulsión a fué estable y proporcionó una película, clara, flexible y con excelente resistencia al agua. El tamaño medio de las partículas de la emulsión es 0,5 micrón. La emulsión b fué también estable y proporcionó una película clara y flexible con excelente resistencia al agua, pero el tamaño de las partículas de la emulsión b era considerablemente menor que a y por término medio de 0,05 micrón.

15

EJEMPLO IV

20

Este ejemplo ilustra el empleo de monómeros vinílicos mixtos. Se ilustra el empleo de un emulsionador (resina alquídica) oxidante a base de aceite, soluble en agua.

25

A. Agua del grifo	41,18
B. Emulsionador (del tipo resina alquídica) oxidante, a base de aceite, soluble en agua (1)	18,00
C. Agente aniónico superficialmente activo (2)	0,44
D. Agente no iónico superficialmente activo (3)	1,56
E. Peróxido de benzoilo	0,44



24 46 73

30.-

F. Persulfato potásico	0,91
G. Monómero a base de aceite (4)	12,50
H. (Vinil-tolueno	19,50
(Acrilato de etilo	5,20
I. Hidróxido sódico	<u>0,47</u>
	100,00

(1) Resina alquídica compuesta de ácidos grasos de la linaza, anhídrido ftálico y pentaeritritol, hecha reaccionar hasta una acidez de 98 y neutralizada con amoníaco. 43% no volátil.

(2) Sulfonato de poliéster sodio-alquil-arílico, por ejemplo "Triton X-200".

(3) Alcohol de poliéster alquil-arílico, por ejemplo "Triton-X 100").

(4) Aceite de linaza alcoholizado con pentaeritritol y hecho reaccionar con 4,5% de anhídrido maleico a bajas temperaturas, por ejemplo de 300°-390° F.

El procedimiento de preparación fué el descrito en el ejemplo II. El resultado fué una emulsión blanca estable con 250 cps. de viscosidad. Forma una película transparente y flexible con un elevado grado de resistencia al agua.

EJEMPLO V

Este ejemplo sirve para demostrar el efecto beneficioso que puede lograrse según aparece comparando composiciones idénticas de aceites modificados con anhídrido maleico, insolubles en agua, pero obtenidas a temperaturas bajas o elevadas.



24 46 73

51.-

	<u>a</u>	<u>b</u>
A. Agua del grifo	41,88	41,88
B. Emulsionador (tipo copolímero) oxidante a base de aceite, soluble en agua (1)	19,00	19,00
C. Agente aniónico superficialmente activo (2)	0,40	0,40
D. Agente no iónico superficialmente activo (3)	1,48	1,48
E. Peróxido de benzoino	0,37	0,37
F. Persulfato potásico	0,98	0,98
G. (1 monómero a base de aceite (4) (2 aceite modificado (5))	12,10	- - 12,10
H. Estireno	23,35	23,35
I. Hidróxido sódico	<u>0,44</u>	<u>0,44</u>
	100,00	100,00

(1) Copolímero de ciclopentadieno y aceite de linaza (proporción 83/17), más 10% de anhídrido maléico, neutralizado con amoníaco; 43% no volátil.

(2) Sulfonato de sodio-tetradecilo.

(3) Condensado de polioxietileno y polioxipropileno.

(4) Aceite de soja alcoholizado con pentaeritritol y hecho reaccionar con 5% de anhídrido maléico a bajas temperaturas, esto es de 300° - 390° F.

(5) Aceite de soja alcoholizado con pentaeritritol y hecho reaccionar con 5% de anhídrido maléico a temperaturas elevadas, esto es de 450-460°F.

El método de preparación fué el mismo que en el ejemplo II. La emulsión a fué muy estable y depositó películas que secaron con excelente claridad, buen brillo y resistencia al agua. La



24 46 73

32.-

emulsión b tiende a separarse al envejecer y las películas fueron oscuras, mates y poco resistentes al agua.

5 Como las composiciones de G-1 y G-2 fueron idénticas, la única diferencia se halla en la estructura de la molécula, como se ha explicado en la memoria en el apartado "monómeros a base de aceite, insolubles en agua". El mismo G-1 que se empleó en la emulsión estable a no está bastante saturado de anhídrido maleico para reaccionar con el monómero vinílico y dar un polímero homogéneo transparente. El G-2 que ha perdido su insaturación maleica a causa de la formación del derivado succinílico, no contiene ningún punto reaccionable con el monómero vinílico y da por resultado una mezcla heterogénea.

EJEMPLO VI

15 Este ejemplo ilustra el empleo de monómeros vinílicos mixtos y lleva un emulsionador del tipo oleorresinoso a base de aceite, soluble en agua.

A. Agua del grifo	41,00
B. Emulsionador oleorresinoso oxidante, a base de aceite, soluble en agua (1)	18,35
20 C. Agente aniónico superficialmente activo (2)	0,40
D. Agente no iónico superficialmente activo (3)	1,50
E. Peróxido de benzilo	0,40
F. Persulfato potásico	0,90
25 G. Monómero a base de aceite (4)	12,50
H. (Vinil-tolueno (metacrilato de butilo	23,30 1,20



958

24 46 73

33.-

I. Hidróxido sódico

0,45
100,00

(1) Barniz oleorresinoso compuesto de aceite de linaza, pentaeritritol, ester rosínico con ácido isopropílico maleado hasta un grado de acidez de 71,6 y neutralizado con amoníaco. 43% no volátil.

(2) Sulfonato de poliéster sodio-alquil-arílico, por ejemplo "Triton X-200".

(3) Alcohol de poliéster alquil-arílico, por ejemplo "Triton X-114".

(4) Alquídico largo de aceite compuesto de ácido oléicos de sebo pentaeritritol y anhídrido maléico, hecho reaccionar a bajas temperaturas, esto es a 300°-390° F.

El procedimiento de preparación fué el mismo que en el ejemplo II. Resultó una emulsión estable de 500 centipoise de viscosidad. Secó en una película transparente, flexible, con excelente resistencia al agua.

EJEMPLO VII

Este ejemplo ilustra además la preparación de un vehículo de la emulsión, en que el monómero reactivo con vinilo, a base de aceite e insoluble en agua, es un producto de reacción de un tris-(hidroximetil)-amino-metano de ácido graso de linaza.

A. Agua del grifo 42,00

B. Emulsionador oxidante a base de aceite, soluble en agua (1) 18,50

C. Agente aniónico superficialmente activo(2) 0,50



24 46 73

34.-

	D. Agente no iónico superficialmente activo (3)	1,50
	E. Peróxido de metil-cetona	0,35
	F. Persulfato potásico	1,00
	G. Monómero a base de aceite (4)	12,50
5	H. Estireno	23,40
	I. Hidróxido potásico	0,45
		<hr/> 100,00

10 (1) Copolímero de aceite linaza y ciclopentadieno (83/17), más 11% de anhídrido maleico, neutralizado con amoníaco; 43% no volátil.

(2) Sulfosuccinato de sodio-dihexilo.

(3) Iso-octil-fenoxi-polioxi-etileno-etanol.

(4) Tris-(hidroximetil)-aminometano, ácido graso de linaza y producto de reacción con formaldehído.

15 El método de preparación fue el mismo que en el ejemplo II.

Se obtuvo una emulsión estable que forma películas transparentes, muy flexibles y muy brillantes con excelente inalterabilidad al agua.

20

EJEMPLO VIII

Este ejemplo ilustra la preparación de una pintura lisa con el vehículo de emulsión del ejemplo II a.

Parte I

	<u>Partes en peso</u>
25 a. 2% de hidroxietil-celulosa en agua	220,0
b. "Carbitol" (éter monoetílico de dietileno-glicol)	17,1



244673

35.-

	Hexileno-glicol	15,4
	c. Lecitina dispersable en agua	10,0
	d. Agente no iónico superficialmente activo(1)	3,0
	e. Conservativo (2)	1,0
5	f. Espíritus minerales inodoros	12,6
	g. Dióxido de rutilo-titanio	200,0
	Carbonato cálcico	250,0
	Silicato de magnesio	50,0

Parte II

10	Agua	148,0
	Emulsión (ejemplo II a)	260,0
	6% cobalto (dispersable en agua)	<u>0,4</u>
		1.187,5

(1) Eter de alquil-fenil-polietileno-glicol, por ejemplo "Ter-
gitol MPX".

(2) Acetato fenil-mercuríco.

La pintura lisa tiene las siguientes características:

PVC 57,0%

Por ciento sólidos 53,5%

Consistencia 75-85 KU

El espesador a, el dispersor c del pigmento y los otros com
ponentes líquidos b, d, e, f de la parte I de la fórmula se mez-
clan entre sí íntimamente. Luego se agregan los pigmentos g y
la mezcla se hace pasar por cualquier molino de rodillos para
pinturas.

Los componentes de la parte 2 de la fórmula se agregan lue-
go poco a poco a la pasta del pigmento, parte I, agitando bien.



24 46 73

36.-

Se prefiere agitar poco a poco para evitar el arrastre del aire. La mezcla se continúa durante 20 a 30 minutos. En lugar del molino de rodillos, puede utilizarse un molino de piedras.

5 Esta pintura se caracteriza por permitir aplicarse fácilmente mediante cepillo, rodillos o rociado sobre superficies de diversas porosidad y composición. Las películas adquieren un grado excepcionalmente elevado de resistencia al agua y de adhesión. Las pinturas pueden colorearse fácilmente con cualquiera de los sistemas de tubos adquiribles en el comercio.

10 Pueden emplearse o no emplearse secadores con los vehículos de la emulsión, cuando éstos se utilicen en acabado transparentes o pigmentados. Si se utilizan secantes, se recomiendan de ordinario 0,02 a 0,20% de metal cobalto o manganeso, como nafte-
15 nato o tipos equivalentes, dispersables en agua. Sin embargo, los productos secarán suficientemente bien sin éstos.

EJEMPLO IX

20 Hasta ahora no se han preparado con éxito pinturas lustrosas o brillantes con sistemas de emulsión. Si se agrega suficiente pigmento (bióxido de titanio) para obtener un buen recubrimiento, las películas de pinturas hasta ahora obtenidas con emulsiones de butadieno-estireno, acetato polivinílico o acrílicas, no presentarán un acabado lustroso o brillante.

25 El presente ejemplo ilustra el efecto ventajoso obtenido con la emulsión del ejemplo III-b, en comparación con las emulsiones comerciales para la preparación de pinturas brillantes.



24 46 73

37.-

Parte 1

	lbs			
	(a)	(b)	(c)	(d)
a. Solución de caseína (25% N.V.)	80	80	80	80
b. "Cellosolve"	31	31	31	31
c. Lecitina dispersable en agua	5	5	5	5
d. Agente no iónico activo Superficialmente (1)	2	2	2	2
e. Conservativo (2)	1	1	1	1
f. Despumador	2	2	2	2
g. Dioxido de rutilo y titanio	250	250	250	250

Parte 2

Agua	140	140	140	140
Emulsión de copolímero de acetato de polivinilo (55% N.V.)	445			
Emulsión acrílica (45% N.V.)		530		
Emulsión de butadieno-estireno (48% N.V.)			510	
Emulsión de copolímero a base de aceite (ejemplo III-b, 45% N.V.)				540
Agua	95	10	30	--
	1.049	1.049	1.049	1.049

(1) Eter de alquil-fenil-polietileno-glicol, por ejemplo "Tergitol NEX".

(2) Acetato fenil-mercúrico.

Estas pinturas se prepararon como se ha descrito en el ejem



24 46 73

38.-

plo VIII. Para cada pintura se empleó la misma cantidad de pigmento y de vehículo no volátil.

Las siguientes lecturas de 60° de lustre se obtuvieron en la película secada, empleando el lustrómetro de Gardner de 60°.

5	(a)	(b)	(c)	(d)
Lectura 60° lustre	30	54	62	84

La película de pintura secada de la emulsión del ejemplo III-b presentó brillo, resistente al agua y adhesión en grado bastante superior a cualquiera de las otras pinturas.

10 Como composición modificada y menos deseable, puede ser posible en algunos casos copolimerizar primeramente el monómero vinílico con un aceite secante o semiseicante hecho reactivo por modificación con un ácido bibásico alfa-beta no saturado, a la baja temperatura indicada, o con un alcohol amino-poli-hídrico o
15 con material de formaldehído, y emulsionar después el copolímero con el emulsionador oxidante a base de aceite y soluble en agua.

La composición de la emulsión descrita puede diluirse con agua y puede utilizarse particularmente como material de recubrimiento formador de película según se ha descrito. Otras aplicaciones son para pinturas de vehículos, para adhesivos y en las
20 industrias de moldeado y vaciado.

Una vez descrita la forma de ejecución de la mejora que constituye el presente invento, en concordancia con el reglamento de patentes, fácilmente se comprenderá que podrán introducirse algunas modificaciones y variaciones en los detalles explicados sin apartarse por eso del espíritu y del objeto del mismo invento.
25



244673

39.-

Los ejemplos de ejecución descritos se han señalado únicamente para ilustrar la mejora en cuestión, la cual solo viene limitada por los términos de la adjunta nota.



24 46 73

40.-

N O T A

Este registro comprende las siguientes reivindicaciones:

5 1.- Procedimiento para la preparación de una emulsión formadora de película destinada a emplearse en una composición para recubrimiento, caracterizado porque un monómero vinílico y un producto de ácido graso modificado e insoluble en agua y que es capaz de reaccionar con el monómero vinílico, se emulsionan y la emulsión se polimeriza en presencia de un emulsionador oxidante a base de aceite, soluble en agua y que forma película.

10 2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque el citado producto de ácido graso es un éster de ácido graso capaz de reaccionar con el monómero vinílico.

3.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque el citado producto de ácido graso es una resina alquídica.

15 4.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque el citado producto de ácido graso es un aceite modificado por formaldehído y alcohol amino-polihídrico.

20 5.- Procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque como emulsionador se emplea un emulsionador hidrocarburo copolímero a base de aceite, oxidante, soluble en agua y que forma película.

25 6.- Procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 4, caracterizado porque el emulsionador utilizado es un adducto neutralizado de aceites secantes o semisecantes y ácidos dibásicos no saturados alfa-beta o anhídridos.



24 46 73

41.-

7.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 6, caracterizado porque como componente oleoso del aducto se emplea un copolímero de ciclopentadieno de aceite secante o semisecante.

5 8.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 6, caracterizado porque el emulsionador es el aducto del anhídrido maleico neutralizado de aceite de linaza.

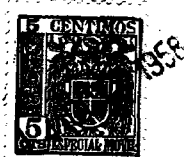
10 9.- Procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 4, caracterizado porque como emulsionador se emplea un emulsionador de tipo oleorresinoso, oxidante, neutralizado, soluble en agua y que forma película.

15 10.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 9, caracterizado porque el emulsionador de tipo oleorresinoso es una sal soluble en agua o jabón de un aducto del tipo Diels-Alder o de succinilo de aceites secantes o semisecantes y de ácidos dibásicos no saturados alfa-beta o anhídridos.

20 11.- Procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 4, caracterizado porque como emulsionador se emplea una resina alquídica oxidante, modificada con aceite, de elevado grado de acidez, neutralizada, soluble en agua y que forma película.

25 12.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 11, caracterizado porque el emulsionador es un producto de reacción neutralizado, soluble en agua de un ácido dibásico, un material de aceite graso y un alcohol polihídrico.

13.- Procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el monómero viní-



24 46 73

42.-

lico, el producto de ácido graso modificado insoluble en agua y el emulsionador oxidante a base de aceite, soluble en agua y formador de película, se emplean en cantidades de unos 5% a unos 40%, de unos 3% a unos 35% y de unos 2% a unos 35% respectivamente.

14.- Procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque a la emulsión se incorpora un agente espesante soluble en agua, un pigmento y un dispersor del pigmento.

15.- Procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque a la emulsión se agrega un agente de actividad superficial.

16.- Procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el citado monómero vinílico y el indicado producto de ácido graso modificado y soluble en agua se hacen reaccionar en presencia de una disolución acuosa del citado emulsionador oxidante a base de aceite, soluble en agua y que forma película, se agrega un material catalítico y un agente neutralizador, se agita la mezcla y se calienta a una temperatura del orden entre unos 57° C y unos 97° C durante cierto periodo para obtener una conversión elevada del monómero y luego se recupera el producto de la emulsión.

17.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 16, caracterizado porque comprende las fases de mezclar en un reactor agua y el citado emulsionador soluble en agua, el ajustar el pH de la disolución a un valor de unos 8,1 hasta unos 8,4, el agregar el citado producto de ácido graso modificado, inso-



CT. 1958

24 46 73

43.-

5 luble en agua, juntamente con una porción del citado monómero
vinílico, el agitar y calentar la mezcla hasta una temperatura
entre unos 57° C y unos 63° C hasta que se completa la adición,
el continuar la agitación, el aumentar la temperatura hasta en-
tre unos 65° C y unos 71° C, el agregar un estabilizador y ele-
var la temperatura hasta entre unos 86,5° C y unos 87,5° C, el
agregar poco a poco más monómero vinílico durante un período ex-
tenso a una temperatura del orden de unos 85° C hasta unos 91° C,
10 el agregar poco a poco una disolución acuosa de un catalizador
adicional y de un agente neutralizador a la mezcla de reacción
poco después de empezar la actuación del monómero vinílico adicio-
nal en la fase inmediata anterior, el completar la adición de
monómero vinílico, agua, catalizadores y agente neutralizador,
15 el elevar la temperatura hasta 97° C durante cierto período pa-
ra conseguir la conversión elevada del monómero, y el recuperar
como una emulsión el producto formado.

18.- Procedimiento para la preparación de una emulsión
formadora de película.

Según se describe y reivindica en esta memoria descrip-
tiva.

Consta esta memoria de cuarenta y tres hojas foliadas
y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 14 Octubre 1958.



43.-

5 luble en agua, juntamente con una porción del citado monómero
vinílico, el agitar y calentar la mezcla hasta una temperatura
entre unos 57°C y unos 63°C hasta que se completa la adición,
el continuar la agitación, el aumentar la temperatura hasta en-
tre unos 65°C y unos 71°C, el agregar un catalizador y elevar
la temperatura hasta entre unos 86,5°C y unos 87,5°C, el agre-
gar poco a poco más monómero vinílico durante un periodo exten-
so a una temperatura del orden de unos 85°C hasta unos 91°C, el
agregar poco a poco una disolución acuosa de un catalizador adi-
cional y de un agente neutralizador a la mezcla de reacción po-
co después de empezar la agitación del monómero vinílico adicio-
nal en la fase inmediata anterior, al completar la adición de
monómero vinílico, agua, catalizadores y agente neutralizador,
10 el elevar la temperatura hasta 97°C durante cierto periodo para
conseguir la conversión elevada del monómero, y el recuperar co-
mo una emulsión el producto formado.

15 Según se describe y reivindica en la presente memoria des-
criptiva.

20 Consta esta memoria de cuarenta y tres hojas foliadas y es-
critas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 14 OCT. 1958