

AÑO 1958

Expediente núm.



246236

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

246236

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

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

a favor de la firma

SHAWINIGAN CHEMICALS LIMITED, de nacionalidad

canadiense domiciliado en **MONTREAL (Canadá)**

calle de **Dorchester Street West** núm. **600**

por:

PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA PREPARAR PINTURAS A BASE DE LATEX POLIVINÍLICO ".-

Nº 11661

Agente Sr. Don Jaime Isern Miralles



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

246236

por "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA PREPARAR PINTURAS A BASE DE LATEX POLIVINILICO", a favor de la firma canadiense SHAWINIGAN CHEMICALS LIMITED, domiciliada en "600, Dorchester Street West", Montreal, Canadá.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado para preparar pinturas a base de latex polivinílicos.

5. Esta invención trata en general de preparar composiciones pigmentadas para revestimientos, y en particular se refiere a un nuevo y perfeccionado procedimiento para preparar pinturas en emulsión conteniendo un componente resina y preparadas polimerizando o copolimerizando un adecuado constituyente polimerizable en presencia de los usuales ingredientes de la pintura, incluyendo la dispersión de pigmento.
10. También trata esta invención de las nuevas pinturas en emulsión acuosa obtenidas con dicho procedimiento.

15. Todas las pinturas en emulsión de resina, a las que en adelante denominaremos pinturas latex al referirnos a ellas, tienen dos componentes esenciales; pigmento en dispersión y

246236



- ligador en dispersión. La dispersión de pigmento en pinturas a base de latex contiene normalmente un pigmento principal, un pigmento extensor y auxiliares de dispersión o agentes humectantes, o ambos, y agua. La dispersión de ligador, también llamado vehículo de la pintura, puede ser cualquiera de un número de estructuras de diferentes polimeros o copolimeros, por ejemplo, poliestireno, ésteres de ácido poliacrílico, ésteres polivinílicos. Usualmente o se agrega un coloide protector a la dispersión de pigmento, o se combina en la mezcla de dispersiones de pigmento y ligador.
- 5.
- 10.
- Hasta ahora han fracasado los intentos para polimerizar el monómero en presencia de la dispersión de pigmento y de los otros componentes de la pintura para formar una pintura a base de látex. Dos de las razones de que esto ocurra fueron que siempre tuvo lugar un largo periodo de inducción en la polimerización del monómero, y que cuando fueron introducidos pigmentos en una fórmula convencional de emulsión, antes de la polimerización, los ingredientes estaban usualmente coagulados.
- 15.
- 20.
- Un objeto de esta invención es preparar pinturas a base de látex efectuando la polimerización de monómeros en presencia de todos los demás ingredientes esenciales para hacer una pintura, incluyendo la dispersión de pigmento acuosa, eliminando así la fase de mezclar la dispersión de pigmento acuosa en el polimero emulsionado.
- 25.
- Otro objeto de esta invención es preparar pinturas a base de látex efectuando la polimerización de monómeros en fase líquida, empezando con una mezcla de reacción, a temperatura de polimerización relativamente baja, sin necesidad de calentar la mezcla.
- 30.

246236

2751



- Se ha encontrado ahora que mediante el empleo de ciertos específicos sistemas de catalisis activadores de reducción en presencia de adecuadas proporciones de una dispersión de pigmento acuosa y de adecuados monomeros que después se enumerarán, solo o en presencia de otros monomeros copolimerizables, es posible reducir drasticamente el período de inducción, para eliminar la coagulación de pigmento y polimero y para preparar pinturas de partículas de pequeño tamaño y cualidades de brillo perfeccionado, resistencia al agua y ligazón de pigmento.
- Así, la presente invención consiste en un procedimiento para preparar una composición revestidora pigmentada teniendo una concentración en volumen de pigmento (P.V.C.) de 8-80%, comprendiendo dicho procedimiento A) formación de una mezcla de 1) agua, 2) constituyente polimerizable que consiste esencialmente en un líquido del grupo que consta de (a) un monomero seleccionado de la Clase I, (b) un monomero seleccionado de la clase II, (c) dos monomeros seleccionados solamente de la clase I, (d) dos monomeros seleccionados solamente de la clase II, (e) dos monomeros, uno de ellos seleccionado solamente de la clase I y el otro solamente seleccionado de la clase III, 3) una dispersión de pigmento acuosa, 4) un agente humectador, 5) un coloide protector, 6) un sistema de catalisis para reducción activada consistente en (a) un agente oxidante que consta de una sal soluble en agua de ácido persulfúrico, (b) a lo menos un agente reductor constando de un compuesto soluble en agua del grupo que consiste en sales de oxiaácidos de azufre teniendo propiedades reductoras y compuestos de adición de estas sales con un aldehído, (c) un activador de catalisis constando de una sal
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

246236



- de hierro soluble en agua, y (d) un agente separador capaz de formar un complejo con cationes de hierro polivalente, constando dicha clase I de (a) esteres vinilo derivados de un ácido monocarboxílico alifático saturado que tiene de
5. dos a cuatro átomos de carbono, (b) esteres de ácido acrílico derivados de un alcohol monohidroxi alifático saturado que tiene de dos a cuatro átomos de carbono, (c) esteres de ácido metacrílico derivados de un alcohol monohidroxi alifático saturado que tiene de uno a cuatro átomos de carbono,
10. (d) acrilonitrilo, y (e) cloruro de vinilideno, constando dicha clase II de (a) esteres de ácido metacrílico derivados de un alcohol monohidroxi alifático saturado que tiene de uno a cuatro átomos de carbono, (b) acrilonitrilo, (c) cloruro de vinilideno, (d) estireno, y (e) butadieno, constando dicha clase
15. III de (a) esteres vinilo derivados de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados que tienen de cinco a ocho átomos de carbono, (b) esteres de ácido acrílico derivados de alcoholes monohidroxi alifáticos saturados que tienen de cinco a diez átomos de carbono, (c) esteres de ácido metacrílico derivados
20. de alcoholes monohidroxi alifáticos saturados que tienen de cinco a diez átomos de carbono, (d) diesteres de ácido maléico derivados de alcoholes monohidroxi alifáticos saturados que tienen de uno a diez átomos de carbono, y (e) diesteres de ácido fumárico derivados de alcoholes monohidroxi alifáticos saturados que tienen de uno a diez átomos de carbono,
25. B) agitación de dicha mezcla a temperaturas por debajo de la temperatura de reflujo de la mezcla mientras tienen lugar simultáneamente la polimerización de dicho constituyente polimerizable y dispersión del pigmento en la emulsión resultante, y C) ajuste de proporción de constituyente polimerizable
- 30.



246236

en la mezcla para formar una composición revestidora pigmentada acuosa teniendo un P.V.C. de entre 8 y 80%.

La invención abarca además las pinturas látex preparadas de acuerdo con dicho procedimiento.

5. Como antes se dijo, el constituyente polimerizable puede consistir en un solo monomero polimerizable, o puede constar de dos monomeros copolimerizables, seleccionados de las clases de monomeros que se indicaron; tambien el constituyente polimerizable puede constar esencialmente de uno o dos de los antes mencionados monomeros, como se indicó, junto con una menor proporción de uno o mas monomeros copolimerizables que actúan, por ejemplo, como un plastificador interno para el constituyente polimerizables esencial. El uso de monomeros copolimerizables como plastificador interno en el constituyente polimerizables aleja la necesidad de adicionar plastificadores externos a la composición de pintura después de completar la polimerización. Con algunos pares de monomeros copolimerizables que pueden ser usados como constituyente polimerizable hay una adecuada auto plastificación interna y no se requiere ni monomero copolimerizable adicional ni plastificador interno.
- 10.
- 15.
- 20.

- Ejemplos preferidos en los que el constituyente polimerizable consta de dos monomeros copolimerizables seleccionados de las antes dichas clases de monomeros son: propionato vinil acetato-vinil; acrilato vinil acetato-butil, acrilato metil acrilato-etil, acrilato-acrilonitrilo butil, estireno-butadieno, cloruro vinil acetato-vinilideno, cloruro butil acrilato-vinilideno, hexato vinil acetato-vinil 2-etil, acrilato vinil acetato-decil, fumarato vinil acetato-dibutil, y maleato vinil acetato-di(2-etil hexil).
- 25.
- 30.

246236

2701



- Para el sistema de catalisis usado en esta invención, ejemplos de sales solubles en agua de ácido persulfúrico para emplearlas como agentes oxidantes son, persulfato de sodio, persulfato de potasio y persulfato de amonio. El agente reductor es una sal soluble en agua de un oxi-ácido de azufre teniendo propiedades reductoras o un compuesto de adición soluble en agua de una tal sal con un aldehido. Ejemplos de adecuados agentes reductores son, bisulfito de sodio, bisulfito de potasio, sulfito de sodio, sulfito de potasio, hidrosulfito de sodio, hidrosulfito de potasio, sulfoxilato formaldehido de sodio, sulfoxilato formaldehido de potasio y sulfoxilato formaldehido de zinc. El activador de catalisis puede ser una sal de hierro soluble en agua, preferiblemente elegida de los siguientes grupos: sulfato ferroso, sulfato de amonio ferroso, cloruro ferroso, y cloruro férrico. El agente separador puede ser cualquier compuesto eficaz para separar cationes de hierro metálico polivalente en la solución por formar un complejo con dichos cationes. Adecuados para el uso como agentes separadores son, por ejemplo, hexametafosfato de sodio, pirofosfato de sodio y silicato de sodio, Bastante asombrosamente, como se verá después, al describir los agentes humectadores preferidos, pueden ser usados para servir la doble función de agente humectador y agente separador, algunos agentes de superficie activa no-iónica.
5. Ejemplos de adecuados agentes reductores son, bisulfito de sodio, bisulfito de potasio, sulfito de sodio, sulfito de potasio, hidrosulfito de sodio, hidrosulfito de potasio, sulfoxilato formaldehido de sodio, sulfoxilato formaldehido de potasio y sulfoxilato formaldehido de zinc. El activador de catalisis puede ser una sal de hierro soluble en agua, preferiblemente elegida de los siguientes grupos: sulfato ferroso, sulfato de amonio ferroso, cloruro ferroso, y cloruro férrico. El agente separador puede ser cualquier compuesto eficaz para separar cationes de hierro metálico polivalente en la solución por formar un complejo con dichos cationes. Adecuados para el uso como agentes separadores son, por ejemplo, hexametafosfato de sodio, pirofosfato de sodio y silicato de sodio, Bastante asombrosamente, como se verá después, al describir los agentes humectadores preferidos, pueden ser usados para servir la doble función de agente humectador y agente separador, algunos agentes de superficie activa no-iónica.
10. Bastante asombrosamente, como se verá después, al describir los agentes humectadores preferidos, pueden ser usados para servir la doble función de agente humectador y agente separador, algunos agentes de superficie activa no-iónica.
15. Solamente se necesita usar en la formulación de las presentes pinturas látex cantidades catalíticas de agente oxidante. Así, 0.1 a 4% en peso del monomero a ser polimerizado es una cantidad adecuada. Si se usan cantidades inferiores al 0.1% es dudoso que la polimerización pueda ser completa. La escala preferida está entre 0.1 y 1%. Las respectivas canti-
20. Solamente se necesita usar en la formulación de las presentes pinturas látex cantidades catalíticas de agente oxidante. Así, 0.1 a 4% en peso del monomero a ser polimerizado es una cantidad adecuada. Si se usan cantidades inferiores al 0.1% es dudoso que la polimerización pueda ser completa. La escala preferida está entre 0.1 y 1%. Las respectivas canti-
25. Solamente se necesita usar en la formulación de las presentes pinturas látex cantidades catalíticas de agente oxidante. Así, 0.1 a 4% en peso del monomero a ser polimerizado es una cantidad adecuada. Si se usan cantidades inferiores al 0.1% es dudoso que la polimerización pueda ser completa. La escala preferida está entre 0.1 y 1%. Las respectivas canti-
30. Solamente se necesita usar en la formulación de las presentes pinturas látex cantidades catalíticas de agente oxidante. Así, 0.1 a 4% en peso del monomero a ser polimerizado es una cantidad adecuada. Si se usan cantidades inferiores al 0.1% es dudoso que la polimerización pueda ser completa. La escala preferida está entre 0.1 y 1%. Las respectivas canti-



246236

- dades moleculares de agente reductor y agente oxidante están en la relación, para su uso, desde 2:3 hasta 1:1. Solamente un vestigio de activador es bastante para iniciar la polimerización. Así, aunque se puede usar mas que 0.1% de sulfato ferroso por peso del monomero, o aun mas, una cantidad satisfactoria es 0.0023%. Puede ser sustituida una cantidad equimolecular de sales de hierro como otras sales. La cantidad de agente separador usada en conjunción con el activador de sal de hierro varía de acuerdo con la cantidad de sal de hierro usada y debe ser cuidadosamente controlada. La relación molecular óptima de agente separador a ión de hierro es 1:1, mientras que las relaciones moleculares desde 2:1 a 1;2 están dentro de la escala operable preferida.
5. La dispersión de pigmento acuosa contiene normalmente un pigmento principal, un pigmento extensor, un auxiliar de dispersión y la cantidad requerida de agua. La mayor parte de los pigmentos principales normalmente empleados pueden ser seguramente incorporados a la dispersión de pigmento de la presente invención. Un pigmento altamente recomendado es dióxido de titanio, por ejemplo Titanox-RA-50, pero pueden ser empleados otros pigmentos. Entre ellos tales como óxidos de hierro, litopón y sulfuros de zinc. Pueden ser también usados pigmentos mezclados, pigmentos de titanio extendidos similares al calcio (por ejemplo Titanox C-50).
10. El óxido de zinc, debido a su actividad química, no es recomendable como un pigmento principal para usarlo en las composiciones de la presente invención, ni lo son aquellos pigmentos principales que, similarmente al óxido de zinc, son reactivos aun en debiles concentraciones ácidas. La cantidad de pigmento principal a usar depende de la calidad requerida
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



246236

para la pintura terminada, como es bien conocido en el arte.

- Pigmentos extensores son normalmente empleados en conjunción con pigmentos principales para mejorar las características de fluidez y roce de una pintura y para reducir el coste de materiales crudos, siendo la proporción preferida dependiente del uso a que la pintura haya de estar destinada. Entre tales pigmentos extensores se recomiendan para uso en las composiciones de la presente invención, mica, silicato de aluminio comercialmente conocido como ASP-400, Iorite, un precipitado de carbonato de calcio con 20% aproximadamente de sílice diatomea, y Celite, una tierra diatomea.
- 5.
- 10.

- El término "concentración en volumen del pigmento" o "P.V.C." es bien conocido en el arte de la pintura para referirse al volumen de pigmento sólido en una composición de pintura expresado como un porcentaje del volumen total de todos los sólidos (pigmento mas ligador) en la composición de la pintura.
- 15.

- La concentración volumétrica del pigmento (P.V.C.) puede variar en amplios límites de acuerdo con la aplicación prevista para la pintura. Pinturas de buena calidad tienen usualmente de 25 a 40% P.V.C. Pinturas de excelente calidad dan superficies brillantemente terminadas teniendo un P.V.C. tan bajo como un 8%. Pinturas de calidad mas pobre, teniendo menos resistencia a frotar pero adecuado poder ligador para aplicaciones tales como revestimiento de azulejos acústicos, pueden tener un P.V.C. tan alto como 80%. Puede ser usada cualquier concentración volumétrica de pigmento justamente por encima de la cantidad inferior que destruiría las propiedades físicas y/o continuidad de la película de resina. Se observará que las emulsiones de tamaño de partícula mas fina de las
- 20.
- 25.
- 30.



246236

- presentes pinturas permitirán una mayor concentración de pigmento para quedar establemente incorporada que las toleradas por pinturas ordinarias antes de que ocurra el fallo o debilitación de la película. Sin embargo, el procedimiento
5. de esta invención no está restringido a estas composiciones y es aplicable con éxito a formulación de pinturas que tienen un P.V.C. bajo o normal.
- La dispersión de pigmento acuosa es preparada por mezola en seco de pigmentos y colores, si hay alguno, incorporando
10. agua conteniendo un auxiliar de dispersión, y mezclando por cualquier procedimiento conocido hasta obtener una dispersión uniforme. Pueden ser empleados varios conocidos auxiliares de dispersión o mezclas de ellos, preferiblemente en la escala desde 0.1 a 3% en peso de los pigmentos secos. Preferidos auxiliares de dispersión son, Tergitol NPX, un eter glico alquil fenil polietileno, y Tamol 731, una sal de sodio de un ácido condensado arilsulfónico.
- Pinturas coloreadas pueden ser hechas por la misma técnica empleada en hacer pinturas blancas, usando pigmentos coloreados. Los pigmentos coloreados estén evidentemente sometidos
20. a las mismas restricciones en cuanto a aptitud y compatibilidad que cuando se usan en ordinarias pinturas látex de acetato de polivinilo. Entre los pigmentos de color comercialmente aceptables la Ferrite Red Light es satisfactoria aunque muestra algún grado de inhibición en polimerización. El Chrome Oxide Green and Chrome Yellow Medium da buenas pinturas coloreadas. Pinturas coloreadas a base de pinturas blancas pueden ser también hechas mezclando dispersiones de pigmento coloreado acuosas ya hechas con pinturas blancas previamente preparadas.
25. Por ejemplo, dispersiones de color Kentucky vendidas
- 30.

246236

27 DIC



por Kentucky Color and Chemical Co., dan muy buenas pinturas coloreadas.

- Un agente humectador es requerido para emulsionar el monomero en la preparaci3n de un pintura y para bajar la tensi3n superficial de la pintura terminada, haciendo asi la pintura terminada prontamente mas h3meda la superficie a la cual es aplicada. Los agentes humectadores son normalmente usados en la proporci3n de 0,3-4% del peso total de la pintura. agentes humectadores an3nicos, no-i3nicos o cati3nicos pueden ser usados para hacer las presentes pinturas. Como antes se mencion3, pueden ser usados algunos agentes activos de superficie no-i3nica para servir la doble funci3n de agente humectador y agente separador. Asi, Span 20, por ejemplo, monolaurato sorbitan y Pluronicos, un grupo de agentes de superficie activa preparados por condensaci3n de 3xido de etileno con el producto de reacci3n de 3xido de propileno y glicol propileno, puede servir como agente humectador y agente separador a la vez. Dos de estos, Pluronic F68 y Pluronic L62, teniendo respectivamente peso molecular aproximado de 8000 y 2000, dan una pintura terminada que tiene muy buenas propiedades. El producto terminado ni est3 mejorado ni deteriorado por el uso de un agente separador aparte. Por otra parte, el Span 20 da un producto mas bien granulado que es algo mejorado cuando se usa un agente separador aparte. En contraste con los anteriores compuestos, el Lubrol W, producto de condensaci3n anhidra de un alcohol graso de larga cadena y 3xido de etileno, por si mismo un eficaz agente humectador y agente separador para los fines de esta invenci3n, no puede ser usado en presencia de un agente separador aparte. El pirofosfato de sodio, por ejemplo, tiene un efecto coagulante en las pinturas que
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



246236

5. contienen Lubrol W. Por otra parte, Antarox A-400, etanol nonil fenoxi polioxietileno, tiene que ser usado en presencia de un agente separador distinto de estos agentes humectadores, de otra manera no tiene lugar la polimerización. Tanto Lubrol W como Antarox A-400 dan muy buenos productos terminados cuando se usan bajo correctas condiciones.
10. El grupo de agentes humectadores aniónicos que pueden ser usados para los fines de esta invención tiene como ejemplo el Santomerse D, sulfonato de sodio decil bencil, que tiene un 30% de solución acuosa cuando es conocido como Santomerse S, y como Aerosol OT, sulfocinato de sodio dioctil. Agentes humectadores aniónicos deben ser usados en presencia de agentes separadores aparte tales como aquellos antes descritos.
15. Agente humectadores catiónicos pueden ser también eficazmente usados en la preparación de las pinturas de esta invención, siendo un ejemplo el fosfato dihidrógeno de amonio estearamidopropildimetil-beta-hidroxiétil, un producto vendido comercialmente como "Cationic SP". Agentes humectadores catiónicos pueden ser usados en presencia de un agente separador
20. distinto del agente humectador.
25. Las pinturas látex necesitan algún coloide protector para realizar las características de frotamiento y uniformidad óptimas. La cantidad usada en pinturas látex ordinarias es de alrededor de 2-6% en peso del contenido sólido de la pintura. En pinturas de la presente invención son necesarias menores cantidades de coloide protector. Así, la proporción preferida de coloide protector es de 0.5-2% en peso del contenido sólido de la pintura.
30. Un excelente coloide protector para los fines de esta invención es celulosa hidroxietil. La celulosa hidroxietil es

246236

27 010



vendida comercialmente en diferentes grados: Cellosize WP-300, celulosa hidroxietil que tiene una viscosidad de 225-275 cps. correspondiente a 2% de solución acuosa a 20°C., y Cellosize WP-4400, celulosa hidroxietil que tiene una viscosidad de 3500-5000 cps., correspondiente a 2% de solución acuosa, que son los dos grados mostrados en los Ejemplos.

5. Menos satisfactoria por dar pinturas de viscosidad mas baja es Methocel 4000, una celulosa metil que tiene una viscosidad de 4000 cps correspondiente a 2% de solución acuosa a 20°C. Si se desea producir pinturas de muy alta viscosidad es recomendable el Jaguar 503A o cualquier similar goma de guar. Los coloides protectores son convenientemente usados en un 2-5% de soluciones acuosas.

En la preparación de las pinturas de la presente invención se prepara primero la dispersión de pigmento como antes se describió. Se obtiene una dispersión uniforme pasando la mezcla de ingredientes a través de un adecuado aparato molidor de pigmento, por ejemplo un molino de bolas o un molino de coloide. El coloide protector es usualmente añadido a la dispersión de pigmento junto con el monomero y restantes ingredientes. Opcionalmente puede ser añadido junto con los otros componentes de la dispersión de pigmento antes de las operaciones de mezcla y molienda. Todos los demás ingredientes incluyendo el monomero (pudiendo ser demorada la adición de parte del mismo), son entonces añadidos a la dispersión de pigmento mientras se agita. Es necesaria una buena agitación durante todo el tiempo de polimerización. Pueden ser usados tipos convencionales de agitadores. Sin embargo, para la presente aplicación es especialmente adecuado un agitador de acero limpio constando de un eje rotatorio con un disco

15.

20.

25.

30.

27 DIC.

246236



- montado en su extremo inferior con la parte mas ancha del disco radialmente dividida en doce secciones torcida cada una alrededor de 25-30° desde el plano del disco para impulsión hacia arriba. Preferiblemente en el eje del agitador y en adecuada posición está montado un dispositivo rasador para evitar la formación de la costra que tiende a formarse en la superficie de la mezola durante la polimerización. Debe cuidarse de evitar la formación de un remolino causado por excesiva velocidad.
- 5.
10. No se necesita ayuda alguna de calentamiento, aunque el calor puede reducir el período de inhibición. La polimerización tiene lugar a temperaturas extremadamente bajas tales como de 5°C., con monómeros ester vinil. En este último caso, puede ocurrir un período de inducción llegando a diez minutos antes de que la mezola de reacción empiece a polimerizarse a velocidad apreciable. Usando acetato vinil como constituyente polimerizable a temperatura alrededor de los 25°C., este período de inducción está prácticamente eliminado; son satisfactorias temperaturas iniciales hasta alrededor de 30 a 40°C.
- 15.
20. Es de hacer notar que la temperatura de la reacción no debe, durante las primeras fases de la polimerización, alcanzar la temperatura de destilación de la mezola azeotrópica formada desde el líquido monomérico y agua. Para el acetato vinil esta temperatura es 66-68°C., para propionato vinil 80-82°C., y para butirato vinil 90-93°C. En marmitas de polimerización hasta de 5 galones de capacidad, las pérdidas de calor conservan la temperatura a un adecuado bajo nivel. En las marmitas de polimerización que exceden a 5 galones de capacidad pueden ser necesarias provisiones refrigerantes de
- 25.
- 30.

27 DIC



246236

agua. Si la temperatura se eleva hasta el reflujo azeotropo, habrá algo de embarazo y espuma. Aun si la polimerización puede completarse la pintura final será granulosa e inferior. Por otra parte, conforme la polimerización avanza la mezcla de

5. reacción se vuelve mas estable al calor y pueden resistirse temperaturas aun mas altas que 70°C. en el caso de acetato vinil, sin reflujo y coagulación. Aumentando la cantidad de coloide protector usado también se vuelve la mezcla mas estable a altas temperaturas, una vez que la polimerización ha comenzado.
- 10.

La polimerización completa tiene lugar desde 75 minutos a alrededor de seis horas. Para algunos de los monomeros, por ejemplo esteres vinil, el completado está facilmente caracterizado por la desaparición del olor ester del liquido monomero.

15. Otra manera de comprobar el completado de la polimerización es calentar el producto de reacción a la temperatura de ebullición del monomero. No habrá reflujo si la polimerización es completa.

20. Es también posible medir cuantitativamente el completado de la polimerización por el análisis del contenido de cenizas del producto terminado. Se colocan alrededor de 20 g. de pintura en un plato de aluminio y se secan a peso constante en un horno de recirculación de aire mantenido a 130°C. para obtener un residuo sólido. Se pesan exactamente alrededor de 7-8 g. del residuo sólido en un orisol y se calientan con un mechero Bunsen hasta alcanzar peso constante de la ceniza resultante. Se calcula el contenido de ceniza del residuo sólido. Desde la fórmula de pintura inicial, el porcentaje teórico de ceniza en el residuo, si todo el monomero ha polimerizado, puede ser calculado y obtenida la conversión por ciento de monomero a polimero
- 25.
- 30.



246236

por comparación de los contenidos de cenizas teórico y actual.

Es preferible que el constituyente resina de la pintura esté plastificado, o interior o exteriormente, para ayudar a la formación de película inicial durante el secado de la pintura.

5. El uso de algunas combinaciones de monómeros copolimerizables, como antes se describió, provee plastificación interna. De dos a 30% en peso basado en el total de resina es una adecuada proporción de monómero usada para plastificación interior, pero esto no es exacto. Plastificadores externos pueden ser cualquiera de los líquidos bien conocidos en el arte, por ejemplo, ftalato dibutil en el caso de esteres vinil. Pueden ser incorporados en la pintura después de completada la polimerización, mediante agitación. De 10 a 15% del ligador de pintura, en un volumen base, es una proporción adecuada de plastificador externo.
10. Para propósitos de fijar o comparar el poder ligador de pinturas, se usan una prueba de frotamiento en seco y una prueba de frotamiento en húmedo. Son destinadas a probar la capacidad de la película de pintura para retener su pigmento/cuando son frotadas con una paño seco o húmedo, respectivamente. La prueba de frotamiento húmedo es también una indicación de cantidad de pigmento arrancada por frotación que ocurrirá cuando las superficies pintadas sean lavadas en la ordinaria limpieza casera.
15. Las pruebas de frotamiento en seco y en húmedo son realizadas de la siguiente manera: una película de pintura es tendida sobre una superficie lisa tal como metal, vidrio, plástico, etc. y dejada secar y envejecer a la temperatura y humedad ambiente a lo menos durante 16 horas. La prueba de frotamiento en seco se realiza frotando con un pedazo de paño de algodón sobre el film de pintura y anotando la cantidad de pintura impartida al paño. La prueba de frotamiento en húmedo se realiza de la misma
- 20.
- 25.
- 30.

246236



manera excepto que el paño de algodón se usa húmedo. Una pintura es satisfactoria con respecto a estas pruebas cuando no hay cantidad alguna visible de pintura impartida al paño después de diez pasadas o golpes.

5. Es usada una prueba de resistencia al fregado para medir la resistencia al desgaste o fuerza mecánica de la película de pintura. Se aplica una capa de la pintura a una superficie lisa tal como un panel de vidrio o plástico y se la deja secar toda la noche. Entonces es colocado el panel en Gardner
10. Model 105 Straight Line Washability Machine, sumergida en agua y es frotado con un cepillo erizado de cerdas facilitado con el instrumento. La prueba de resistencia al fregado consta del número de ciclos necesarios para conseguir destruir por frotamiento la película de pintura. Cada ciclo consiste en un
15. movimiento completo de ida y vuelta. Se dice que una pintura pasa esta prueba si la película de pintura puede resistir 1500 ciclos sin mostrar signo alguno de destrucción.
Otras cualidades de una pintura pueden ser fijadas cualitativamente como son su formación de película, uniformidad de
20. película y flexibilidad de película. Para formar una película se deposita en una hoja de cloruro de polivinilo flexible una capa de pintura de 3 1/2 mils. de espesor y 5 pulgadas de ancho y se la deja secar dos días. Se dice que una pintura
25. forma una buena película cuando, bajo examen visual no muestra la película seca arenillas o coagulación. Buena igualación de película es descrita como la propiedad de una pintura para dar una película lisa cuando se aplica con una brocha. La flexibilidad de película es fijada por ligazón de una película de pintura, formada como antes se describió, sobre un mandril de
30. 1/2 pulgada de diámetro. Es considerada mas bien buena cuando

246236



la película, después de ser sometida a dicho tratamiento, no muestra grietas o desconchados cuando se la examina con am-
plicación de potencia 10.

Ejemplos

5. Los siguientes ejemplos son típicos de pinturas en emul-
sión acuosa preparadas de acuerdo a los procedimientos de la
presente invención. Han sido estudiados para ilustrar, pero
no limitan el alcance de la invención. Las partes son en peso
a menos que se diga otra cosa. Donde se indique, el monomero
10. fué lavado con un 5% de NaOH-20% NaCl en mezola acuosa para
quitar cualquier traza de inhibidor.

En todos los ejemplos siguientes, fué usada una adición
técnica de monomero demorada. La adición técnica de monomero
demorada consiste en adicionar el monomero y el ingrediente
15. catalítico en dos porciones. La marmita de reacción es carga-
da, mientras se agita eficazmente, con 30-70% de la cantidad
total de monomero, 50-80% de la cantidad total del agente oxi-
dante. 50-100% de la cantidad total de agente reductor y todos
los restantes componentes de pintura incluyendo la composición
20. de pigmento dispersada, activador, agente humectador, coloide
protector y, donde sea necesario, agente separador aparte. El
orden en el cual estos ingredientes son añadidos es indiferen-
te. La mezcla de reacción empieza a polimerizarse y la tempe-
ratura alcanza un máximo, entonces la mezcla empieza a enfriar-
25. se. Entonces es añadido el monomero demorador a la marmita de
reacción en un adecuado período, por ejemplo de una ^scuatro
horas, a una velocidad que impida a la temperatura elevarse a
la temperatura de reflujo. La segunda adición de catalizador
sigue a este período de adición de monomero demorador. El agen-
30. te oxidante para esta segunda adición catalítica no necesita



246236

ser el mismo que para la primera, aunque es preferible y mas conveniente usar los mismos compuestos en ambas adiciones. La elección de agente oxidante para esta segunda adición catalítica no es tan importante como en el primer caso, porque por el tiempo en que esta adición demorada se hace ya la emulsión ha alcanzado un cierto grado de estabilidad mientras polimeriza. Así, hidroperóxidos, por ejemplo, hidroperóxido cumol, son satisfactorios para esta finalidad. La temperatura alcanza de nuevo un máximo, a continuación de esta adición catalítica demorada. Se continúa la agitación durante un periodo adicional de una a cuatro horas y al fin del mismo la polimerización es completa.

La dispersión A de pigmento fué preparada mezclando sus varios componentes. Esta dispersión de pigmento se hizo de:

15.		Partes en peso
	Titanox RA-50	520
	Agua	381.6
	Tergitol NPX	15.0

Fuó obtenida por agitación una suave mezcla siendo moli- da esta dispersión por pa so a través de un Eppenbach Homo-Mi- xer.

Ejemplo 1º.- Este ejemplo fué llevado a cabo en una mar- mita de emulsión de un litro usando una adición técnica de mo- nomero demorada antes descrita. No se hicieron provisiones pa- ra calentar o enfriar la marmita. El agitador y raspador aso- ciado fueron los mismos antes descritos bajo el método gene- ral. Se proveyó una agitación vigorosa. Los siguientes reao- tantes iniciales fueron introducidos en la marmita de reacción:

246236



	partes
Dispersión de pigmento A	405
Cellose WP-300 (3% solución acuosa)	150
Agua	100
Pluronio F68	18
Acrilato butil (lavado)	53.6
Pluronio I62	18
5. $Na_4P_2O_7$	0.3

Estos reactantes fueron mezclados y calentados a 30°C. A esta mezcla de reacción se añadieron:

	partes
$K_2S_2O_8$ (1.5% solución acuosa)	10
10. Sulfato formaldehído de sodio	0.2
Hidrosulfito de sodio	0.2
$FeSO_4$	0.2

Los monómeros demorados fueron añadidos entonces mientras la temperatura subía invariablemente hasta 45°C., junto con 20 partes de $K_2S_2O_8$ (1.5% de solución acuosa) y 0.2 partes de hidrosulfito de sodio. Los monómeros demorados constan de:

	Partes
Acrilato butil (lavado)	42.9
Cloruro vinilideno (lavado)	90

Al verdadero término de esta adición de monómero demorada la temperatura alcanzó los 51°C. Después que la temperatura hubo bajado algo, se añadieron con agitación 0.1 partes de cada uno de $K_2S_2O_8$ y $FeSO_4$, e hidrosulfito de sodio. La pintura así obtenida fué una pintura blanca espesa de calidad satisfactoria. La película, igualdad y flexibilidad, fueron buenas.

Ejemplo 2º. - Este ejemplo 2º fué llevado a cabo en el aparato del ejemplo 1º. Se proveyó una vigorosa agitación. Los siguientes ingredientes iniciales fueron cargados en la marmita de reacción y mezclados:

246236

270



	Partes
5. Dispersión de pigmento A	405
Agua	100
Cellosize WF-300 (3% solución acuosa)	150
Pluronic F68	18
Pluronic L62	18
Acrilato butil (lavado)	53.6
Na ₄ P ₂ O ₇	0.3

A la mezcla se añadió:	Partes
K ₂ S ₂ O ₈ (1.5% solución acuosa)	10
Sulfoxilato formaldehído de sodio	0.2
Hidrosulfito de sodio	0.2
FeSO ₄	0.1

10. 59 partes de acrilato butil demorado y 43.6 partes de acrilonitrilo fueron entonces añadidas junto con 0.2 partes de hidrosulfito de sodio, 0.1 partes de FeSO₄, y 20 partes de K₂S₂O₈ (1,5% solución acuosa). La adición de estos compuestos fué hecha a razón de bastante rapidez para conservar en marcha la polimerización. La temperatura máxima fué notada como 55°C. Después esta adición se completó y la temperatura cayó a 40°C. y entonces se añadieron 0.1 partes de cada uno de K₂S₂O₈ y FeSO₄. La pintura resultante fué tixotrópica. Las propiedades de película e igualdad fueron buenas. La flexibilidad de la película fué también clasificada buena.
- 15.
- 20.

Ejemplo 3a. - Fué llevado a cabo en el aparato del ejemplo 1a. Se proveyó una vigorosa agitación. Las proporciones iniciales de reactantes fueron:

	Partes
25. Dispersión de pigmento A	405
Agua	250
Pluronic F68	26
Metacrilato metil (lavado)	56.2
Na ₄ P ₂ O ₇	0.3

- Estos reactantes fueron introducidos en la marmita de reacción, mezclados y calentados a 30°C. Entonces fueron añadidos los siguientes ingredientes catalíticos:
- 30.

246236

27 D



Partes

$K_2S_2O_8$ (1,5% solución acuosa)	10
Sulfoxilato formaldehído de sodio	0,2
$FeSO_4$	0,2

112.3 partes de metacrilato metil demorado (lavado) fueron entonces añadidas a moderada velocidad. Fué así obtenida una pintura de alta viscosidad.

5.

Ejemplo 4.- Fueron introducidos en una botella de vidrio y enfriada a $-25^{\circ}C.$ de 200 cc. los siguientes ingredientes iniciales:

10.	Dispersión de pigmento A	50,6 g.
	Methocel 4000 (3% solución acuosa)	16,25 "
	Agua	15,6 "
	Oleato de potasio	0,6 "
	Sulfato lauril de sodio	0,25 "
	Estireno	16,25 "
	Hexanotiol	0,03 cc.

Esto fué seguido por la adición de los siguientes ingredientes a $-25^{\circ}C.$, después de lo cual se dejó subir la temperatura de la botella cerrada hasta la temperatura ambiente:

15.

Butadieno	9,0 g.
$FeSO_4$	0,06 "
Hidrosulfito de sodio	0,08 "

La botella fué cerrada con un obturador de empaquetadura neopreno y agitada en un sacudidor mecánico durante una hora. Dos cc. de una solución acuosa al 1,5% de $K_2S_2O_8$ fueron añadidos a la mezcla a través del cierre con una jeringa. La mezcla de reacción fué agitada durante una hora. 3 cc. de solución acuosa al 1,5% de $K_2S_2O_8$ fueron añadidos de la misma manera y agitada la mezcla durante toda la noche. Entonces se añadieron 0,06 g. de sulfoxilato formaldehído de sodio y agitada la botella durante una hora. El producto resultante fué una satisfactoria pintura latex de la cual se tiró una película. Esta película mostró buenas características de igualdad y también fué buena la flexibilidad una vez seca.

20.

25.

30.

246236 270



Ejemplo 52.- Este Ejemplo se llevó a cabo en una marmitta cilíndrica con camisa de acero limpia de 5 galones y cerrada. La marmitta se equipó con un agitador de acero limpio. El eje de revolución del agitador, situado en el centro de la

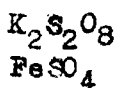
- 5. marmitta en posición axial con respecto a la misma, fué equipado en su extremo inferior con 6 aletas radiales torcidas teniendo sus bases dispuestas en un plano perpendicular al eje del agitador, y paletas adyacentes asimismo torcidas de suerte de formar un ángulo de alrededor de 30° con el citado plano.
- 10. El agitador fué impulsado por un motor eléctrico de 107 r.p.m. Un dispositivo rascador fué montado en adecuada posición sobre el eje del agitador de manera de raspar la superficie de la mezcla de reacción y evitar cualquier formación de costra en dicha superficie durante la polimerización. La
- 15. temperatura de la mezcla fué dada por un termopar cobre-constantano situado en un pequeño tubo dispuesto verticalmente a lo largo de la pared interior de la marmitta. La dispersión de pigmento fué hecha de:

20.	Titanox RA-50	7951,5 g.
	Agua	5835.0 "
	Tergitol NPX	53.5 "

Estos ingredientes fueron mezclados para formar una pasta y después pasados a través de un Premier Mill a un juego de 2 mils. La dispersión fué entonces cargada en la marmitta. La temperatura en este punto era de 25°C. Empezó la agitación y se añadieron los ingredientes siguientes en el orden que se cita:

25.	Cellosize WP-4400 (3% solución acuosa)	5130 g.
	Agua	3820 "
	Pluronic F68	205 "
	Acetato vinil	2050 c.c.
30.	Na ₄ P ₂ O ₇	10 g. en 100 c.c. de H ₂ O
	Sulfoxilato formaldehído de sodio	10 g. en 100 c.c. de H ₂ O

246236 27 D



15 g. en 400 cc. de H_2O
 3 g. en 100 cc. de H_2O

- Inmediatamente de agregar el último ingrediente comenzó la polimerización. La temperatura alcanzó un máximo de 45°C. después de 5 minutos. 4100 cc. de acetato vinil demorado fueron entonces añadidos en la marmita durante un período de 1 1/4 horas a razón de 2100 cc. por hora para los primeros 15 minutos y 3600 cc. por hora para la hora restante. Se continuó agitando durante 2 horas durante las cuales la temperatura decreció desde 45 a 40°C. En este momento se añadieron 3,5 g. de $K_2S_2O_8$ en 100 cc. de agua y se agitó la marmita durante 2 1/2 horas. La temperatura subió desde 40 hasta 55°C. y después empezó a decrecer para alcanzar los 45°C. al final de un período de 2 1/2 horas. Entonces se añadieron 575 g. de ftalato dibutil en un período de 20 minutos y corrió agua de refrigeración a través de la camisa de la vasija durante 40 minutos. En este punto el termopar indicaba una temperatura interior de 25°C. El producto fue retirado de la vasija. Las propiedades del producto fueron las siguientes:

20.	Olor a acetato vinil	Ninguno
	Viscosidad (a 20°C., con un viscosímetro Brookfield, aguja N° 3 a 20 r.p.m.)	33 pdses
	Análisis de contenido de cenizas	53.9%
	Conversión de acetato vinil	99.4%
	Apariencia de la película de pintura	Brillante, lisa
	Pruebas de frotamiento	Buenas
25.		

La presente invención provee un procedimiento rápido y económico de preparar pinturas latex de la clase descrita en el que la polimerización del ligador se efectúa a moderada temperatura por bajo de la temperatura de reflujo de la mezola polimerizante, en presencia de la dispersión de pig-

30.

246236

27 D



mento.

- Es bien conocido que el promedio de tamaño de las partículas de resina formadas en emulsiones decrece con la relación decreciente de monómero a agua durante la polimerización, y que cuanto mas pequeñas sean las partículas de resina de una pintura mejores serán las cualidades del ligador de pigmento y brillo. Dado que en esta invención la presencia, durante la polimerización, del agua y de la dispersión de pigmento y de la solución de coloide protector reduce la relación de monómero a agua, la pintura resultante tiene reducido tamaño de promedio de partícula y por lo tanto mejorada ligazón de pigmento y brillo en comparación con pinturas del mismo contenido de resina hechas por adición de la dispersión de pigmento y solución de coloide protector después de la polimerización. Se ha observado que en una micrografía electron de una pintura de acetato polivinílico preparada por el procedimiento de la invención muestra que las partículas de la resina tiene un promedio de tamaño de 0.1-0.2 micron, mientras que en micrografía electron de pinturas latex preparadas desde una emulsión de acetato polivinílico standard por los anteriores métodos del arte el promedio de tamaño de partículas es de 0.9-1.0 micron.
- En los anteriores procedimientos del arte, se usan generalmente dos cantidades de coloide protector, una para estabilizar la emulsión desde la cual se prepara la pintura, la otra para estabilizar el pigmento en la pintura. En el presente procedimiento la polimerización de la emulsión se efectúa en presencia de todos los ingredientes de la pintura y el coloide protector sirve para estabilizar emulsión y pigmento al mismo tiempo. De esta manera la proporción de coloide pro-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



teotor puede ser ampliamente reducida en comparación con la proporción requerida en los anteriores procedimientos del arte. El coloide protector, al mismo tiempo que estabiliza una pintura, es sabido que reduce la resistencia al agua de la película de la pintura. Es por lo tanto otra ventaja de la presente invención que las películas de pintura pueden ser obtenidas con una mejorada resistencia al agua.

De la anterior descripción se desprende que la presente invención provee un nuevo procedimiento para preparar pinturas a base de latex de perfeccionado brillo, resistencia al agua y poder ligador mejorados.

N O T A

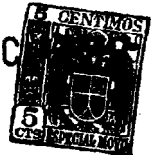
Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge parcialmente a los beneficios de prioridad de la solicitud de Patente canadiense Nº 742.858, depositada el 28 de Diciembre de 1957, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

1.- Procedimiento perfeccionado para preparar pinturas a base de latex polivinílicos, caracterizado porque se prepara una composición para revestimiento pigmentado teniendo una concentración en volumen de pigmento (P.V.C.) de 8-80%, mediante un proceso que comprende: A) formación de una mezcla de 1) agua, 2) constituyente polimerizable constando esencialmente de un líquido del grupo consistente en (a) un monómero seleccionado desde la clase I como se describe en el texto, (b) un monómero seleccionado desde la clase II como se des-

246236^{27D}



- cribe asimismo en el texto de la parte descriptiva, (c) dos monómeros seleccionados solamente desde la clase I como también queda descrito, (d) dos monómeros seleccionados solamente desde la clase II también como se describió, (e) dos monómeros de los que uno es seleccionado solamente desde la clase I como se describió, mientras que el otro lo está desde la clase III solamente asimismo como se describió, 3) una dispersión de pigmento acuosa, 4) un agente humectador, 5) un coloide protector, 6) un sistema de catálisis activador de reducción consistente en (a) un agente oxidante constando de una sal soluble en agua de ácido persulfúrico, (b) a lo menos un agente reductor consistente en un compuesto soluble en agua del grupo que consta de sales de oxácidos de azufre teniendo propiedades reductoras y compuestos de adición de estas sales con un aldehído, (c) un activador de catálisis consistente en una sal de hierro soluble en agua, y (d) un agente separador capaz de formar un complejo con cationes de hierro polivalente, B) agitación de dicha mezcla a temperaturas inferiores a la temperatura de reflujo de la mezcla durante la polimerización del citado constituyente polimerizable y dispersión del pigmento en la emulsión resultante que ocurre simultáneamente, y C) ajuste de la proporción de constituyente polimerizable en la mezcla para formar una composición de revestimiento pigmentada acuosa que tiene un P.V.C. de entre 8 y 80%.
5. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho constituyente polimerizable es añadido en dos porciones la segunda porción oscilando entre un 70/30 y 30/70 de la primer porción, en peso, a temperaturas inferiores a la de reflujo de la mezcla, siendo ajustada dicha segunda porción para formar una composición de revestimiento pig-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



mentado acuosa que tiene un P.V.C. entre un 8 y un 80%.

5. 3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque los agentes oxidante y reductor son añadidos en dos porciones, siendo añadidas las segundas porciones de los mismos después de todos los añadidos de constituyentes polimerizables, siendo la cantidad en peso de dicha segunda porción de agente oxidante oscilante entre la misma cantidad que la primer porción o en relación de un 20/80 de la misma, y oscilando la segunda porción del agente reductor entre el mismo peso que la primera y ninguno.
10. 4.- Procedimiento, según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el constituyente polimerizable consiste en acetato vinílico.
15. 5.- Procedimiento, según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el agente humectador es el producto de condensación de óxido de etileno con el producto de reacción de óxido de propileno y glicol propileno, teniendo dicho producto de condensación un promedio de peso molecular entre 2.000 y 8.000, el coloidal protector es celulosa hidroxietil y el sistema catalizador consiste en persulfato de potasio, sulfoxilato formaldehído de sodio, sulfato ferroso y pirofosfato de sodio.
20. 6.- Procedimiento, según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el activador de catalisis es seleccionado desde el grupo de sales de hierro consistente en cloruro férrico y sulfato ferroso.
25. 7.- Procedimiento, según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el agente separador es seleccionado desde el grupo consistente en pirofosfato de sodio y silicato de sodio.
- 30.

246236

27



8.- Procedimiento, según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por comprender además la adición de un plastificador para el material polimerizado al terminar la polimerización.

5. 9.- Procedimiento perfeccionado para preparar pinturas a base de la-tex polivinílicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintiocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 27 de Diciembre de 1958.

SHAWINIGAN CHEMICALS LIMITED.

p. a.

JOSE MARIA MELERO