

Pte 270.780

Revisado



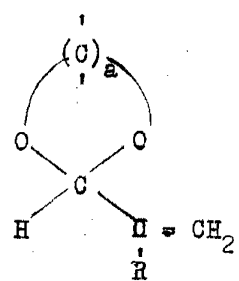
270780⁹ DINA 1961

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a
la solicitud de

una PATENTE DE INVENCION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA, a favor
de E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, residente en WILMINGTON
Estado de Delaware, EE.UU, por:

"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UNA COMPOSICION DE REVESTIMIENTO
QUE COMPRENDE UNA RESINA TERMOPLASTICA Y UN COMPUESTO QUE
CONTIENE UNA SERIE DE RADICALES DE LA SIGUIENTE FORMULA ES-
TRUCTURAL":



Inventor: D. Carol Kazuo Ikeda, de nacionalidad estadounidense.

Prioridad: De la solicitud de Patente USA nº 62.343, del 13 de
octubre de 1960.

///MC///



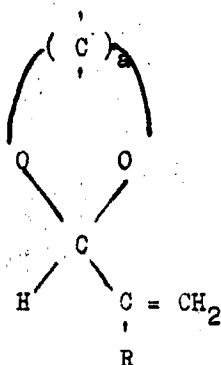
270780

Esta invención se relaciona con composiciones resinosas para revestimiento y con productos preparados con las mismas.

Los objetos de esta invención consisten en proporcionar composiciones resinosas termoplásticas formadoras de películas, así como impregnadores, revestimientos y películas preparados con aquellas.

Se consiguen los objetos de esta invención dispersando o disolviendo polímeros orgánicos termoplásticos formadores de películas en o con una nueva clase de compuestos químicos, que más adelante se definen en ausencia o presencia de un disolvente volátil y formado impregnadores; revestimientos o películas de las resultantes dispersiones o soluciones.

La nueva clase de compuestos químicos que se emplea en esta invención como medio disolvente o dispersante para materiales resinosos termoplásticos o como sustancia codisuelta con ellos en la formación de nuevos y perfeccionados impregnadores, revestimientos o películas se caracterizan por ser capaces de formar películas por si mismos y convertirse en la fase insoluble tras su secado en presencia de oxígeno (aire). Preferiblemente, tales compuestos son líquidos a la temperatura ambiente. La nueva clase de compuestos químicos a que antes se hace referencia se caracteriza por tener una serie de radicales de la siguiente fórmula estructural:



en la que (C)_a representa átomos de carbono en el anillo, siendo, "a" un entero de un valor de 2 por lo menos, estando ocupadas todas menos una de las valencias de dichos átomos de carbono por radicales monovalentes, en la clase consistente en hidrógeno, alquilo, arilo, alcarilo.

270780

- 3 -



5 aralquilo, cloroalquilo, fluoroalquilo, alcoxialquilo, ciano, cloro-
alcoxialquilo, fluoroalcoxialquilo, cianoalcoxialquilo, cianoalquilo,
alquenilo, cloroarilo y fluoroarilo cuando el valor de "a" es 2; y con-
siste adicionalmente en fluoro, cloro, acilamido y fenisulfenilo cuando
el valor de "a" es superior a 2; y en la que R es una radical monovalente
de la clase consistente en hidrógeno, alquilo, alquenilo, arilo, cloro,
fluoro, bromo, ciano, aciloxi, cloroalquilo, fluoroalquilo, cianoalquilo,
alcoxi, ariloxi y carbalcosi. La valencia no ocupada de uno de los átomos
de carbono de la cadena representada por $(C)_a$ es aquella a través de la
10 cual se conecta el radical cíclico con el resto del compuesto.

Un grupo preferido de los compuestos antes mencionados está cons-
tituido por compuestos monómeros, preferiblemente líquidos, que contie-
nen aproximadamente de 2 a 6 inclusive, de los radicales antes mencio-
nados, a los que se hará referencia en adelante por "radicales aceta-
15 les 2-vinil-1,3-cíclicos" o simplemente "radicales acetales vinilos cí-
clicos.

En general, el radical polivalente que conecta la serie de radi-
cales acetales vinilos cíclicos en tales compuestos no es crítico.
Ejemplos de radicales de conexión son el adipato, diglicolato, tiodi-
propionato, imidodiacetato, oxisuccinato, maleato, itaconato, ftalato,
20 piromelitato, ortoformato, 2-metil-3-nitrobutano-1,2-dicarboxilato,
2,2-di (oxietil) éter, 2,2'-di(oxifenil)propano, 1,1,1-tri-(oximetil)-
propano, y radicales etilénicos y exametilénicos. Generalmente son
particularmente preferibles unos radicales polivalentes interpuestos
que contengan en la cadena de átomos que conecta directamente a los
25 radicales acetales vinilos cíclicos por lo menos dos átomos diferen-
tes, uno de los cuales por lo menos sea de carbono, y de éstos, los
compuestos en los que el radical polivalente interpuesto comprenda
un radical carboxilato, especialmente un radical dicarboxilato alifá-
tico, aromático o cicloalifático, ordinariamente del orden de 2 a 12
30 átomos de carbono. El radical de conexión polivalente puede enlazarse
directamente a los radicales acetales vinilos cíclicos o, como más ade-
lante se muestra, ligarse a ellos a través de un radical sustitutivo.

270286

- 4 -



o puente interpuesto, por ejemplo, un sustitutivo alquílico de 1 a 18 átomos de carbono, situado en los anillos acetales vinilos cíclicos. Ejemplos específicos de compuestos monómeros que contienen los radicales acetales cíclicos útiles en esta invención incluyen al ftalato de bis (2-vinil-1,3-dioxolano-4-alquilo), el ftalato de bis (2-vinil-1,3-dioxano-5-alquilo), el ftalato de bis (2-vinil-1,3-dioxepano-5-alquilo), el ftalato de bis (2-vinil-1,3-dioxocano-5-alquilo) y los correspondientes ésteres de los ácidos isoftálico, tereftálico, tetrahidrof-
5 tálico, adípico, sebácico, piromelítico, tetrahidronaftaleno-1,2,6,7-
10 tetra-carboxílico, cítrico, citracónico, itacónico y maleico. En los compuestos que se acaban de enumerar el radical alquilo puede tener, por ejemplo, de 1 a 18 átomos de carbono; como variante, las mitades de los carboxilatos antes mencionados pueden conectarse directamente al anillo acetal vinilo cíclico, como por ejemplo en el caso de los
15 carboxilatos de bis (2-vinil-1,3-dioxano-5-ilo). Ejemplos de compuestos monómeros que no sean los ésteres de ácidos policarboxílicos y que pueden usarse como el componente acetal de las composiciones de esta invención incluyen al triclanurato obtenido mediante la reacción del trialilcianurato con 5-hidroximetil-5-metil-2-vinil-1,3-dioxano,
20 1,2-bis(2-vinil-1,3-dioxano)etileno, octoato de etileno bis(2-vinil-4-octil-1,3-dioxolano-5-ilo), el triortoaluminato obtenido mediante la reacción de triisopropóxido de aluminio con 4-hidroximetil-2-vinil-1,3-dioxolano y el diéter obtenido por reacción de 2-vinil-4-(beta-hidroxi-etoxi-etoxi metil)-1,3-dioxolano con el éter dimetilo de dimetilol
25 urea.

Otro grupo de compuestos que contienen una serie de radicales acetales vinilos cíclicos que tienen una particular utilidad en las composiciones de revestimiento, que constituyen una versión de esta invención y se describen con mayor detalle más adelante, son los polí-
30 meros que contienen radicales acetales vinilos cíclicos pendientes.

270780

- 5 -



Entre tales polímeros pendientes figuran aquellos que tienen una cadena principal totalmente carbónica y una serie de los mencionados radicales acetales cíclicos vinilos conectados a la misma mediante un enlace de éster. Ejemplos de tales polímeros son los de ésteres acrílicos, por ejemplo el metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, metacrilato de exilo, metacrilato de octilo, metacrilato de decilo, metacrilato de estearilo, los acrilatos de metilo, etilo, isobutilo, 2-etilexilo, el itaconato de dimetilo o mezclas de los mismos transesterificadas con un acetal vinilo cíclico hidroxí-sustituído. Tales polímeros ejemplificativos contienen una cadena de hidrocarburos y radicales acetales vinilos cíclicos pendientes conectados a la cadena a través de un enlace de éster interpuesto. De los polímeros citados, se obtiene la mejora más marcada con los que tienen una viscosidad relativa, medida en una solución al 0,5% por peso en xileno a 25°C, de 1,03 aproximadamente, o menos, y que contienen ordinariamente un 50% por peso, o más, de un acrilato de 3 a 6 átomos de carbono.

Otros compuestos que pueden usarse como componente acetal son, por ejemplo, aquellos en los que el átomo alfa-carbónico del sustitutivo 2-vinilo, en lugar de ser hidrógeno como en los anteriores compuestos, es un grupo metilo etilo, propilo, butilo, vinilo, fenilo, cloro, fluoro, bromo, ciano, acetoxi, butiroxi, benzoilo, clorometilo, fluoroetilo, cianoetilo, metóxido, butóxido, fenóxido, carbonetóxido o carboetóxido tal como el itaconato de bis (2-isopropenil-1,3-dioxolano), polímeros transesterificados con 4-hidroxibutil-2-isopropenil-1,3-dioxolano, etc. Otros de tales compuestos son aquellos en los que uno o más de los átomos de carbono representados por (C) en la fórmula antes mencionada llevan, en lugar de grupos alquilos o hidrógenos como anteriormente se muestra, por ejemplo, un grupo fenilo, toliilo, feniletilo, cloroetilo, fluoroetilo, etoxietilo, ciano, cloroetoxietilo, fluoroetoxietilo, cianoetoxietilo, cianoetilo, vinilo, clorofenilo, fluorofenilo, cloro, fluoro,

270780

- 6 -



acetamido o fenilsulfonilo, tal como el bis [2-vinil-4-(para-tolil)-1,3-dioxolano-5-carbometoxi]butano y el adipato de bis (2-vinil-5-ciano-1,3-dioxolano-5-oxietiloxi-etilo).

5 Los nuevos compuestos químicos, es decir los acetales vinilos cíclicos, de por sí, que son útiles en la realización de esta invención, se describen y reivindican en las copendientes solicitudes estadounidenses con números de Serie 683.021, depositada el 10 de Septiembre de 1.957; 730.070, depositada el 22 de Abril de 1.958; 737.506, depositada el 26 de Mayo de 1958; y 737.507, depositada el 26 de Mayo de 1.958.

10 Se ha descubierto que estos nuevos compuestos, es decir, los que contienen una serie de radicales acetales vinilos cíclicos que forman uno de los dos componentes esenciales de las composiciones de esta invención, poseen la propiedad inesperada y única de polimerizarse y hacerse insolubles en líquidos que sean disolventes de los compuestos
15 iniciales cuando tales compuestos se exponen al oxígeno. Esta propiedad distingue a estos nuevos compuestos de otros compuestos que contienen vinilos, cuya polimerización es inhibida por el oxígeno. Esta insolubilización se lleva a cabo con una máxima rapidez y eficacia en presencia de una pequeña proporción del tipo de compuestos metálicos
20 secantes usados como secadores de pinturas.

25 Los análisis mediante técnicas químicas y de absorción de luz infrarroja indican que esta propiedad se desarrolla como resultado de un nuevo y único mecanismo en el que es absorbido oxígeno, aparecen progresivamente estructuras acrílico-estéricas e hidroxílicas y desaparecen progresivamente la estructura acetal cíclica y la insaturación
vinílica a medida que progresa la insolubilización.

30 La característica común a todos estos nuevos compuestos es la presencia de una serie de radicales cuya fórmula estructural se ha mostrado anteriormente. Se comprenderá que puede fijarse al átomo alfa-carbónico del radical vinilo un sustitutivo que no sea hidrógeno como se ha indicado, y que los átomos carbónicos del anillo pueden variar de número y pueden tener sustitutivos como queda indicado.

270780

- 7 -



En lugar de cloruro de polivinilo, se comprenderá que en los siguientes ejemplos pueden usarse como componente termoplástico de las composiciones de esta invención copolímeros de cloruro de vinilo y otros monómeros copolimerizables con ellos, tales por ejemplo como el acetato de vinilo, el cloruro de vinilideno, el fluoruro de vinilo, el fluoruro de vinilideno, el fumarato de dietilo y dimetilo, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, etc. En el caso de los copolímeros, el componente principal del polímero es cloruro de vinilo, preferiblemente en una proporción no inferior al 80%. En lugar del metacrilato de polimetilo y metacrilato de polibutilo, se comprende que pueden usarse en los siguientes ejemplos otros metacrilatos y acrilatos alifáticos (por ejemplo, de 1 a 8 átomos de carbono). Entre otras resinas termoplásticas adicionales figuran el polivinil butiral, polivinil formal, celulosa acilada y una amplia variedad de otros polímeros termoplásticos que incluyen los que más adelante se describen con referencia a las composiciones de revestimiento que se usan en aplicaciones similares a las pinturas, barnices y lacas convencionales.

Como indica el ejemplo VII, para llevar a cabo esta invención no son esenciales los secadores metálicos. Se incorporan en algunas de las versiones preferidas para acelerar el ciclo de secado o curado del dioxolano, dioxano, dioxepano, dioxocano, dioxonano y otros compuestos acetales cíclicos.

Además del tipo de solución y plastisol de composiciones revestidoras, se incluye en el ámbito de esta invención la preparación de un tipo de composiciones satinadoras en las que los ingredientes de las composiciones son mastizadas en molinos de rodillos como en el caso de composiciones elásticas tipo satinadoras. En el caso de revestimientos de tipo satinador, es deseable incorporar estabilizadores térmicos del polímero termoplástico preformado.

Las composiciones de esta invención son particularmente útiles



270780

5 para preparar películas sin soporte, tejidos revestidos y/o impregnados y papeles revestidos. Las composiciones de esta invención son también útiles como ingredientes o aglutinantes de láminas fibrosas no tejidas, tales por ejemplo como las confeccionadas con fibras tanto naturales
10 como sintéticas, tales por ejemplo como las confeccionadas con algodón, rayón, nylon, poliacrilonitrilo, tereftalato de polietileno, politetrafluoroetileno, etc., así como mezclas de las citadas fibras. Se considera en esta invención que las láminas fibrosas impregnadas y/o revestidas y no tejidas, confeccionadas con las composiciones de la invención, variarán entre productos análogos al papel y productos similares al cuero. Las composiciones de esta invención son particularmente útiles como aglutinantes de láminas fibrosas en la producción de materiales análogos al papel, tales por ejemplo como los producidos con pulpa de madera.

15 Aunque debido a sus notables propiedades de secado alaire los acetales vinílicos cíclicos usados como componente de las composiciones de esta invención son de por sí extremadamente útiles como materiales formadores de películas de adaptación de tales acetales vinílicos cíclicos
20 a aplicaciones comerciales de composiciones revestidoras como sustitutivo de pinturas, barnices y lacas convencionales presenta varios problemas. En primer lugar, cuando se aplican los acetales vinílicos cíclicos que entran dentro de la clase antes mencionadas, particularmente compuestos monómeros líquidos, sobre superficies verticales o inclinadas, se desplazan, es decir, resbalán por la superficie revestida y, en algunos casos, la superficie puede quedar prácticamente sin
25 ningún material formador de película sobre ella. En segundo lugar, los pigmentos no pueden dispersarse fácilmente en acetales vinílicos cíclicos monómeros líquidos; así, las composiciones revestidoras que contienen acetales de este tipo muestran a menudo escurrimientos, floculación de pigmentos, brillo reducido y duración corta. Finalmente, los
30 acetales vinílicos cíclicos permanecen en general húmedos hasta poco



270780

5 antes de que queden libres de viscosidad. Así, por ejemplo, una composición revestidora que contenga un acetal vinílico cíclico que se seque al aire hasta el estado libre de viscosidad en tres horas, puede permanecer húmeda por lo menos dos horas y, por consiguiente, se halla muy expuesta a recoger polvo y suciedad mientras se seca.

10 Una versión de esta invención proporciona composiciones revestidoras que no se comban y que presentan unas propiedades dispersadoras de pigmentos grandemente mejoradas, reduciendo así notablemente el escurrimiento y mejorando el brillo y duración. Algunas de las composiciones que entran dentro de esta versión requieren también un tiempo notablemente reducido para alcanzar el estado libre de polvo y además pierden viscosidad con más rapidez que las composiciones revestidoras que contienen como únicos materiales formadores de películas los acetales vinílicos cíclicos por sí solos.

15 Las composiciones revestidoras proporcionadas por la versión antes mencionada de esta invención son composiciones líquidas que comprenden 100 partes por peso de una mezcla compatible de un compuesto acetal vinílico cíclico por lo menos, que tiene una serie de radicales de la fórmula anteriormente mostrada, y hasta unas 40 partes por peso de resina termoplástica.

20 Ejemplos de resinas termoplásticas particularmente útiles en las composiciones revestidoras de la mencionada versión de esta invención cuyas composiciones revestidoras pueden usarse como sustitutivos de pinturas, lacas y barnices convencionales, son los homopolímeros y copolímeros de ésteres acrílicos, es decir, ésteres de ácidos acrílicos y acrílicos alfa-sustituídos, tales como los acrilatos de metilo, etilo, propilo, isopropilo, isobutilo, amilo, octilo, 2-etil hexilo, los metacrilatos de metilo, etilo, butilo, laurilo, estearilo, el etacrilato de metilo, acrilato de bencilo, metacrilato de butoxietilo
25 e itaconato de dimetilo; celulosa acilada, es decir ésteres de celulosa
30



70730

con ácidos carboxílicos, y preferiblemente ácidos monocarboxílicos de 1 a 6 átomos de carbono, tales como el acetato de celulosa, acetato butirato de celulosa, acetato sorbato de celulosa, acetato propionato de celulosa, butirato de celulosa, propionato de celulosa y acetato butirato de celulosa, succinilado; homopolímeros y copolímeros de ésteres vinílicos, es decir, ésteres de ácidos monocarboxílicos de alcohol vinílico, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, caprolato de vinilo, laurato de vinilo, palmitato de vinilo, benzoato de vinilo y 2-etilhexoato de vinilo; copolímeros de cloruro de vinilo o vinilideno con ésteres de ácidos maleico, fumarico o acrílico; homopolímeros y copolímeros de estireno; nitrocelulosa, acetato butirato de sacarosa y mezclas de los mismos.

Las composiciones de la versión preferida antes mencionada son una mezcla compatible. La compatibilidad de la resina termoplástica y los acetales vinílicos, cíclicos de esta versión de la presente invención puede determinarse formando una mezcla líquida de los componentes, aplicando un revestimiento de la resultante composición sobre un panel y secando el resultante producto sin pigmentar. La incompatibilidad es evidenciada por un aspecto blanco y a menudo opaco de la película sin pigmentar juntamente con rugosidades y con frecuencia discontinuidades de la misma; las mezclas compatibles son preferiblemente claras, si bien no hay inconveniente en la existencia de una ligera opacidad en las mezclas a emplear para composiciones pigmentadas. Aunque ciertas resinas termoplásticas tales como los homopolímeros de cloruro de vinilo pueden solubilizarse en los acetales vinílicos cíclicos a elevadas temperaturas para producir claras películas homogéneas y compatibles, resinas termoplásticas tales como la celulosa acilada y los polímeros de ésteres acrílicos que son solubles en los acetales vinílicos cíclicos a temperaturas ambientes son preferidas como sustitutivos de pinturas, lacas y barnices.

Como se ha indicado anteriormente, se emplea en la versión de esta invención preferiblemente hasta un 40% aproximadamente de resina

270780

- 11 -



termoplástica basado en el peso de la mezcla, cuya versión proporciona perfeccionadas composiciones revestidoras que pueden usarse como substitutivos de pinturas, barnices y lacas convencionales. Dentro del límite antes señalado, la cantidad preferida de resina termoplástica varía considerablemente con la particular resina que se emplea y su particular peso molecular y viscosidad, la cantidad de disolvente empleada, así como el uso a que se le destine, por ejemplo el sustrato a revestir con ella y los requisitos en cuanto a sus propiedades, además de una excelente resistencia al combamiento y dispersión de pigmentos. Con nitrocelulosa de grado de laca o dope (viscosidad media del orden de 1/4 a 500 segundos), se obtiene una excelente resistencia al combamiento y una dispersión de pigmento muy mejorada, con 1/4 a 2% aproximadamente de resina termoplástica. Con ésteres acrílicos de grado de laca (peso molecular del orden de 30.000), se obtienen ordinariamente unas propiedades óptimas con 20 a 30 partes aproximadamente de polímero por 100 partes de mezcla. Con celulosa acilada se emplean normalmente porciones intermedias del orden del 5 al 15% para una óptima resistencia al combamiento y dispersión de pigmento, mientras que se usan cantidades comparables a las empleadas para polímeros acrílicos si se requiere además un tiempo exento de polvo marcadamente reducido. En general, la cantidad de polímero termoplástico disminuye con la cantidad, si la hay, de disolvente, y con el incremento del peso molecular y viscosidad del polímero termoplástico. Si se emplea un exceso de cualquier polímero termoplástico particular, la nivelación y relleno de la resultante composición resulta de ordinario marcadamente reducida. La nivelación se refiere a la capacidad de una composición revestidora de dispersarse en un revestimiento suave y uniforme exento de señales de la brocha o desconchadura naranja salpicada. Relleno se refiere a la capacidad de una composición revestidora para invadir las rayaduras u otros defectos de un sustrato sin dejar ningún saliente



270780

5 u otra irregularidad en la superficie del revestimiento seco. Las propiedades de aplicación tales como características de brochado y pulverizado, son también afectadas adversamente de ordinario por un exceso de polímero termoplástico. También, particularmente si se emplea uno de los preferidos acetales vinílicos cíclicos monómeros líquidos, un exceso de polímero termoplástico puede requerir la adición de disolvente para formar una mezcla de una adecuada viscosidad de aplicación; así, queda reducido el contenido de sólidos de la resultante composición.

10 Los homopolímeros y copolímeros, ésteres acrílicos y particularmente los que contienen por lo menos un 50% y preferiblemente un 75% o más de metacrilato de metilo y celulosa acilada, particularmente acetato butirato de celulosa, son preferidos en composiciones revestidoras usadas como sustitutivos de pinturas, lacas y barnices convencionales.

15 En primer lugar, las composiciones que contienen tales resinas termoplásticas preferidas poseen una excelente resistencia al combamiento, propiedades dispersantes de pigmentos y mejorada duración, En segundo lugar, tienen un tiempo exento de polvo marcadamente reducido y un grado mejorado de curado al estado duro y exento de viscosidad. A este respecto,

20 las composiciones modificadas con polímeros de metacrilato de metilo y acetato butirato de celulosa son particularmente notables.

25 Las mencionadas composiciones revestidoras que forman una versión de esta invención pueden modificarse con plastificadores convencionales tales como el ftalato de bencil butilo, ftalato de dibutilo, fosfato de difenilo, ftalato de 2-etilexil bencilo, ftalato de dicitcloexilo y mezclas de los mismos y disolventes tales como tolueno, xileno, acetato de butilo, acetona, metil isobutil cetona, éter butílico y mezclas de los mismos. Ordinariamente, a excepción de ciertos casos en que se emplean acetales polímeros, sólo se requieren pequeñas porciones de disolvente, por ejemplo del 5 al 60% basado en el peso total de la

30

270780

- 13 -



composición, requiriéndose poco o ningún plastificador convencional. En las composiciones de esta invención pueden usarse en cantidades convencionales pigmentos y extendedores ordinarios tales como por ejemplo óxidos metálicos, hidróxidos, cromatos, silicatos, sulfuros, sulfatos carbonatos, tintes orgánicos y lacas de los mismos y pigmentos en escamas metálicas. También pueden emplearse otros aditivos convencionales tales como inhibidores, agentes anti-desprendedores y similares.

Las composiciones revestidoras de la versión preferida antes mencionada de esta invención pueden formularse mezclando simplemente los diversos materiales. Preferiblemente, si las composiciones son pigmentadas, se muele el pigmento con la resina termoplástica y parte o la totalidad del acetal vinílico cíclico hasta que se obtiene una suave y uniforme dispersión, diluyéndose luego el resultante producto si fuese necesario hasta una adecuada viscosidad de aplicación con un disolvente y, si se desea, acetal vinílico cíclico adicional. Puede prepararse una composición revestidora de aerosol auto-impulsora cargando una o más de las mencionadas mezclas preferidas junto con un impulsor compatible, por ejemplo uno de los impulsores fluorocarbónicos convencionales o una mezcla de ellos, en un recipiente herméticamente cerrado y provisto de una tobera de pulverización controlada por válvula. Normalmente se usan presiones en el recipiente empleado del orden de 30 a 70 libras por pulgada cuadrada a 70° F, dependiendo del recipiente que se utilice. Ejemplos de impulsores que pueden usarse ordinariamente en mezclas para obtener las deseadas presiones, son el monoclorodifluorometano, el tricloromonofluorometano, triclorotrifluorometano, diclorodifluorometano, diclorotetrafluorometano y dicloruro de metileno.

Las composiciones revestidoras que contienen 100 partes por peso de una mezcla de acetal vinílico cíclico y hasta 40 partes por peso

270780

- 14 -



de resina termoplástica, que forman una versión preferida de esta invención, tienen una excelente resistencia al combamieto y propiedades de dispersión de pigmentos junto con la capacidad de secarse al aire a la temperatura ambiente dentro de unos cortos períodos de tiempo para producir películas y revestimientos duros, flexibles y resistentes a los disolventes. A diferencia de muchas lacas, las composiciones de revestimiento de esta invención forman películas que son brillantes con poco o ningún pulimento y son muy resistentes a los disolventes. A diferencia de los convencionales esmaltes de secado al aire, las composiciones revestidoras de esta invención alcanzan su estado curado en períodos de tiempo relativamente cortos, por ejemplo de 2 a 10 horas a la temperatura ambiente e incluso menos si se emplea unas suaves condiciones de cocción, por ejemplo hasta 150°F.

Esta solicitud es una continuación en parte de la solicitud copendiente con número de serie 738.034, depositada el 27 de Mayo, 1958.

En los siguientes ejemplos, que ilustran esta invención, las partes y porcentajes se expresan en pesos, salvo contraria indicación.

Ejemplo 1

Se dispersa cloruro de polivinilo desmenuzado en éster de sebacato de bis (2-vinil-1,3-dioxolano-4-butilo) junto con una pequeña proporción de eptano y naftenato de cerio en las siguientes proporciones:

	<u>Partes por Peso</u>
Cloruro de polivinilo desmenuzado ("Geon" 121)	60,0
Sebacato de bis(2-vinil-1,3-dioxolano-4-butilo) (Ejemplo 2 - S.N. 683.021)	40,0
Naftenato de cerio	0,3
Eptano	<u>6,0</u>
	106,3

Se dispersa el cloruro de polivinilo desmenuzado en el éster en presencia del eptano y naftenato de cerio mezclando minuciosamente los citados ingredientes ^{entre si} sobre una superficie pulimentada una capa o peli-



270780

5 película húmeda de 15 milésimas de pulgada de espesor. Se seca la película a la temperatura ambiente durante 30 minutos, seguido de cocción en un horno durante 5 minutos a 180°C. Se retira de la superficie pigmentada una película seca de color canela pálido, rígida, ligeramente opaca y de buena resistencia mecánica.

Al lixiviarse la película secada con ciclohexanona se disuelve el cloruro de polivinilo dejando un esqueleto o estructura porosa del éster que ha sido convertido a la fase insoluble durante el secado en presencia de aire (oxígeno).

10 La película flexible del cloruro de polivinilo plastificado con el sebacato de bis (2-vinil-1,3-dioxolano-4-butilo) polimerizado representa un artículo comercial y particularmente útil a otros para metalizar mediante destilación al vacío de aluminio y ciertas aleaciones aluminicas que se describen en una o más de las siguientes Patentes estadounidenses: 2.664.852; 2.665.223; 2.665.224; 2.665.225; 15 2.665.226; 2.665.227; 2.665.228 y 2.665.229.

La película metalizada tiene un acabado metálico muy lustroso que es resistente al desgaste y particularmente adaptado para la fabricación de bolsos de señora y zapatillas.

20 Ejemplo 2

Se disuelve metacrilato de polimetilo en adipato de bis (2-vinil-1,3-dioxolano-4-butilo), junto con una pequeña proporción de tolueno y naftenato de cobalto en las siguientes proporciones:

	<u>Partes por peso</u>
25 Metacrilato de polimetilo	100,0
Adipato de bis (2-vinil-1,3-dioxolano-4-butilo)	170,0
Tolueno	20,0
Naftenato de cobalto (6. de cobalto)	0,1
	290,1

30 Los anteriores componentes se mezclan minuciosamente hasta que

270780-16 -



se disuelve el metacrilato de polimetilo formando una solución clara. Se aplica sobre una superficie metálica pulimentada una película húmeda de 7 milésimas de pulgada de espesor, se seca forzosamente a 100°C. durante 30 minutos, retirándose la película seca de la superficie pulimentada, cuya película es clara, flexible y de buena resistencia mecánica.

El metacrilato de polimetilo puede disolverse de la película lixiviándola con acetona, quedando así un esqueleto o película porosa de adipato de bis (2-vinil-1,3-dioxolano-4-butilo) polimerizado.

La película flexible de metacrilato de polimetilo y adipato de bis (2-vinil-1,3-dioxolano-4-butilo) polimerizado representa un artículo comercial que puede suministrarse a otros para su ulterior elaboración mediante aplicación de una lustrosa capa superficial metálica mediante la técnica de destilación al vacío a que se ha referencia en el Ejemplo 1.

Se obtienen resultados igualmente buenos cuando se usa adipato de bis (2-vinil-1,3-dioxano-5-butilo) o sebacato de bis (2-vinil-5-metil-1,3-dioxano-5-ilo) metilo como sustitutivo libra por libra del éster dioxolano del ejemplo anterior.

Ejemplos 3 a 6

Ej:	ftalato bis (2-vinil-1,3-dioxolano-4-butilo) líquido	Polímero termoplástico preformado	Disolvente
3	6 partes	Metacrilato de polibutilo - 2 partes.	Acetona - 8 partes
4	6 partes	polivinil butiral - 2 partes	" - 4 partes.
5	3 partes	Acetato butirato de celulosa - 1 parte.	Acetato etílico - 8 partes -
6	3 partes	Acetato sorbato de celulosa - 1 parte.	Partes iguales de xileno, butanol y etanol - 4 partes.

Se añade suficiente ftalato de cobalto butílico a las anteriores composiciones para corresponde a un 0,05% de cobalto basado en el peso combinado del éster de ftalato y el polímero termoplástico preformado.

Se mezclan minuciosamente las composiciones de cada Ejemplo para pro-

70780

Es DTC



5

10

15

20

25

30

ducir soluciones claras. Se aplica cada composición sobre una superficie pulimentada y se cuece luego durante 30 minutos a 60°C. Las películas secadas, retiradas de la superficie pulimentada, muestran buena resistencia mecánica. El éster de ftalato es convertido a la fase insoluble mediante tratamiento de secado. Cuando se someten las películas secadas al disolvente del que son depositadas, se extrae el polímero preformado quedando un esqueleto poroso de una película insoluble del éster de ftalato polimerizado. Las películas secadas preparadas de acuerdo con los Ejemplos 3, 4 y 5 tienen una textura uniformemente arrugada. La película secada del ejemplo 6 es suave, exenta de arrugas y menos flexible que las películas producidas en los Ejemplos 3, 4, y 5.

Las películas secadas de los Ejemplos 3 a 6 representan artículos comerciales y son útiles para otros en la decoración mediante destilación al vacío de metales según referencia hecha en el Ejemplo 1. Al ser no volátil el éster de ftalato de dioxolano polimerizado, no se desplaza ni volatiliza en el proceso de metalización por destilación al vacío y, por consiguiente, no ensucia el acabado metálico de la película como en el caso de los plastificadores del arte anterior.

Ejemplo 7

Se prepara un plastisol no volátil en un 100%, libremente fluido, que tienen la siguiente composición:

	<u>Partes por peso</u>
Cloruro de polivinilo desmenuzado ("Geon" 121)	45,0
Ftalato de di-(2-etil exilo)	25,0
Ftalato de bis (2-vinil-1,3-dioxolano-4-butilo)	9,1
Pigmento (TiO ₂)	9,1
Relleno (baritina)	9,1
Aceite de soja epoxidada ("Paraplex" G-62)	2,7
	100,0

La composición anterior se prepara de acuerdo con el proceso bien conocido de preparación de composiciones de plastisoles, es decir se dispersan el pigmento y el relleno en los ésteres ftalatos por cual-



270780

quier método convencional de molido de pigmentos y rellenos para formar una base de molido. El cloruro de polivinilo desmenuzado se dispersa entonces en la base de molido mediante una sencilla operación de mezola o removido.

5 La viscosidad de la composición de plastisol es suficientemente estable para que pueda envasarse y venderse como artículo comercial útil para revestir una variedad de superficies tales por ejemplo como materiales tejidos y sin tejer, papeles, cueros, metales, madera, etc.

10 El plastisol antes descrito es una composición libremente fluída que tiene una viscosidad de 7500 centipoises a la temperatura ambiente, lo que representa una viscosidad mucho más ligera que una composición similar que presenta una viscosidad de 30.000 centipoises a la temperatura ambiente. Las dos composiciones difieren sólo en que la primera comprende el éster de dioxolano.

15 La composición de plastisol se aplica a cada lado de un lienzo de algodón tejido recorriendo 2,80 yardas por libra por 59 pulgadas de anchura mediante un escalpel. Se aplica a cada lado del tejido aproximadamente 1,5 onzas de la composición de revestimiento. Después de aplicarse cada capa se pasa el tejido revestido a través de una zona calentadora donde se calienta el revestimiento a una temperatura aproximada de 325 a 350° F. A la temperatura elevada, los ésteres ftalatos se tornan disolventes del cloruro de polivinilo y disuelven o funden entre sí a las partículas. Al enfriarse el revestimiento fundido, se forma una dura capa resistente al desgaste. El éster de ftalato de dioxolano se
20 convierte en la fase insoluble durante la operación de fusión.

25 El tejido de algodón es recubierto uniformemente a cada lado y se rellenan completamente los intersticios del mismo. El producto es particularmente útil como material para visillos.

30 Se prepararon películas fundidas de unas 8 milésimas de pulgada de espesor partiendo de la composición de plastisol del ejemplo ante-

270780

- 19 -



rior y la composición de control sin el éster dioxolano, de las siguientes propiedades:

Propiedades de la película sin sustentar

	Resistencia tensil	alargamiento en el punto de rotura
Ejemplo 7	5.824 l pc	375%
Control	2.250 l pc	238%

Los anteriores datos sobre viscosidad, resistencia tensil y alargamiento muestran que la presencia del éster dioxolano reduce la viscosidad del plastisol, aumenta la resistencia tensil e incrementa la elasticidad de la resultante película. Esto representa un resultado sorprendente, puesto que el aumento de resistencia tensil va normalmente acompañado de una pérdida de extensibilidad.

Ejemplo 8

Se realiza un producto de naturaleza semejante al cuero tratando una lámina no tejida de fibras de terftalato de polietileno de acuerdo con el siguiente procedimiento.

Se impre una lámina no tejida de denier 0,5, con fibras cortas de terftalato de polietileno de 1-1/2 pulgadas, pesando aproximadamente 9 onzas por yarda cuadrada, producida mediante las conocidísimas técnicas de pulimentado transversal y punzonado con aguja, con la siguiente composición de plastisol:

	<u>Partes por peso</u>
Cloruro de polivinilo ("Geon" 101)	45,0
Ftalato de di(2-etil exilo)	17,1
Sebacato de bis(2-vinil-1,3-dioxolano-5-butilo)	17,0
Negro de carbón	5,0
Carbonato cálcico	13,2
Aceite de soja epoxidado ("Paraplex" G-62)	2,6
Naftenato de cobalto (6 de cobalto)	0,1
	<u>100,0</u>

270780



Se incorpora suficiente naftenato de cobalto en la composición anterior para introducir aproximadamente un 0,05% de cobalto basado en el peso del éster dioxolano.

5 Se pasa el tejido impregnado entre unos rodillos prensadores para impregnar intensamente la lámina. Se somete la lámina impregnada a una temperatura de 200° F aproximadamente, durante 30 minutos para curar o insolubilizar el éster dioxano y fundir las partículas de cloruro de polivinilo. Después de la operación de curado, se comprime la lámina
10 impregnada a una presión de 50 a 75 libras por pulgada cuadrada y a unos 100°C. hasta un espesor de 50 milésimas de pulgada aproximadamente para formar un producto poroso análogo al cuero como sustitutivo de éste.

Ejemplos 9 a 12

Se preparan 4 composiciones revestidoras mezclando los siguientes
15 materiales:

	<u>Ejemplo</u> <u>9</u>	<u>Ejemplo</u> <u>10</u>	<u>Ejemplo</u> <u>11</u>	<u>Ejemplo</u> <u>12</u>
Base de molido	200	200	200	200
Agente anti-desprendimiento de oxima de butiraldeido	0,2	0,2	0,2	0,2
20 Secante de ftalato de cobalto butílico solución al 4% en tolueno)	1,95	1,91	1,87	1,84
Disolvente hidrocarburo aromático (p.e. 150-190° C., ptoanilina 28°C.)	10	15	35	50

25 Las bases de molido usadas en las anteriores composiciones se preparan moliendo conjuntamente los siguientes materiales hasta que se obtienen unas suaves y uniformes dispersiones:

	<u>Ejemplo</u> <u>9</u>	<u>Ejemplo</u> <u>10</u>	<u>Ejemplo</u> <u>11</u>	<u>Ejemplo</u> <u>12</u>
30 Mezcla de itaconato de bis (2-vinil-1,3-dioxolano-4-butilo) y de mesaconato y citraconato del mismo.	935,0	935,0	935,0	935,0



270730

	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12
Acetato butirato de celulosa (viscosidad 1/2 segundo)	9,4	28,0	46,0	65,4
5 Agente humectante de polk (di- metil) ciloxano (solución al 5% en tolueno)	4,7	4,7	4,7	4,7
Pigmento de dióxido de titanio	880,8	897,0	913,6	929,8

Las anteriores composiciones acabadas tienen viscosidades Stormer en Unidades Kreb, de 72, 83, 80 y 82, respectivamente, y contienen un 1%, 2,9%, 4,8% y 6,5% de acetato butirato de celulosa, respectivamente, basado en el peso total de resina termoplástica y acetal cíclico.

La composición del Ejemplo 9 anteriormente descrita tiene una resistencia marginal al combamiento, pero posee unas excelentes propiedades de relleno y nivelación. La composición del Ejemplo 10 tiene buena resistencia al combamiento y muy buenas propiedades de relleno y nivelación. Unos paneles revestidos con las composiciones de los Ejemplos 11 y 12 no muestran evidencia alguna de combamiento y unas excelentes características de relleno y nivelación. Las composiciones de los Ejemplos 11 y 12 poseen también notables propiedades de aplicación con brocha, es decir, se extienden fácilmente en una película suave con un mínimo de resistencia de la brocha. Las composiciones de esta invención anteriormente descritas muestran también unas excelentes propiedades de dispersión de los pigmentos y no exhiben floculación, escurrimiento ni sedimentación de los pigmentos. Las composiciones se secan al aire a un estado duro y libre de viscosidad en un periodo comprendido entre 4 a 6 horas a la temperatura ambiente.

Si el procedimiento descrito anteriormente se repite con la excepción del empleo de acetato butirato de celulosa, un revestimiento de la resultante composición aplicado sobre una superficie vertical o inclinada escurre prácticamente de un modo completo de la misma.



Igualmente, las dispersiones estables de los pigmentos no pueden efectuarse con tal composición. Además, tal composición es extremadamente pegajosa y viscosa y difícil de aplicar con brocha.

Si se emplea en lugar de los acetales vinílicos cíclicos usados en las composiciones de los Ejemplos 9 a 12 un peso igual de, por ejemplo, tereftalato de bis (2-vinil-5-metil-1,3-dioxano-5-metilo), itaconato de bis (2-isopropenil-1,3-dioxolano-4-butilo) o sebacato de bis (2-vinil-1,3-dioxepano-4-butilo), se obtienen resultados similares a los anteriores.

Ejemplos 13 a 15

Se prepara una base de molido moliendo conjuntamente 80,9 partes de pigmento de dióxido de titanio, 47,8 partes de una solución al 40% en una mezcla de un 70% de tolueno y un 30% de acetona de un homopolímero de metacrilato de metilo y 30,3 partes de xileno. Se preparan 3 composiciones revestidoras con los siguientes materiales:

	<u>Ejemplo 13</u>	<u>Ejemplo 14</u>	<u>Ejemplo 15</u>
Base de molido antes descrita	100	100	100
Itaconato de bis(2-vinil-1,3-dioxolano-4-butilo)	108	96	84
Copolímero de 98% de metacrilato de metilo y 2% de ácido metacrílico (solución al 40% en mezcla de 70% de tolueno y 30% de acetona)	0	30	60
Secante de ftalato butílico de cobalto (solución al 4% en tolueno)	2,7	2,2	2,1

Las composiciones de los Ejemplos 13 a 15, que contienen el 10%, 20% y 30% de polímero de metacrilato de metilo basado en el peso total de la mezcla con acetal vinílico cíclico, se diluyen a un 77%, 65% y 60% de sólidos, respectivamente, aplicándose luego como revestimientos sobre paneles de vidrio en un espesor del revestimiento seco de 2 milésimas de pulgada. Las composiciones presentan unos tiempos exentos de polvo de 270, 132 y 30 minutos, respectivamente, quedan libres de viscosidad en 290, 182 y 150 minutos, poseen un excelente relleno, pre-

270780⁻²³⁻



5
sentan una aceptable, buena y excelente resistencia al combamiento, respectivamente, y poseen buenas propiedades de fluidez, nivelación y dispersión de pigmento. Como comparación, si se omite el metacrilato de polimetilo de las anteriores composiciones, los resultantes productos se comban considerablemente, poseen deficientes propiedades de dispersión de pigmentos y presentan unos tiempos exentos de polvo y de viscosidad de 300 y 390 minutos, respectivamente.

10
Se obtienen resultados similares si en lugar del acetal vinílico cíclico antes usado se emplea el diéter de 4-hidroximetil-2-vinil-1,3-dioxolano o bis (2-vinil-1,3-dioxano-4-ilo).

Ejemplo 16

15
Se disuelven 100 partes de un copolímero sólido del 55% de metacrilato de metilo y el 45% de acrilato de etilo ("Acryloid" B-82) en 150 partes de tolueno, mezclándose luego 77 partes de la resultante solución con 70 partes de itaconato de bis (2-vinil-1,3-dioxolano-4-butilo). A la resultante solución se agregan 1,8 partes de una solución al 4% en tolueno de butil ftalato de cobalto (0,05% de cobalto basado en el peso de acetal cíclico). La resultante composición, aplicada con cuchilla sobre un panel en un espesor de película seca de 2 milésimas de pulgada y secada al aire a la temperatura ambiente, consigue
20
un estado exento de polvo en 140 minutos y un estado exento de viscosidad en 175 minutos. Posee una buena resistencia al combamiento y buenas propiedades de nivelación. Sin el copolímero antes mencionado de metacrilato de metilo y acrilato de etilo, la resultante composición
25
tiene un tiempo exento de polvo de unas 4 horas y media, un tiempo exento de viscosidad de unas 5 horas y fluye fácilmente en cualquier superficie vertical o inclinada.

30
Se obtienen resultados similares si en lugar del diéster de ácido itacónico antes usado se emplean el diéster 4-hidroxibutil-2-vinil-1,3-dioxolano de ácido maleico, ácido 2,3-dicarboxi-biciclo-(2,2,1)-5-epténico o ácido 1,2-dicarboxiciclohexénico-4.



370780

Ejemplo 17

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo anterior con la excepción de que se emplea como polímero termoplástico un copolímero del 80% de metacrilato de metilo y el 20% de metacrilato de laurilo. Los revestimientos de la resultante composición tienen un tiempo exento de polvo de 2 horas a la temperatura ambiente y un tiempo exento de viscosidad de 3-1/2 horas aproximadamente. La composición presenta una excelente resistencia al combamieto y es brillante y clara.

Ejemplo 18

Se prepara una base de molido moliendo conjuntamente 3000 partes de una solución al 40% en una mezcla de 70% de tolueno y 30% de acetona de un copolímero del 98% de metacrilato de metilo y un 2% de ácido metacrílico, 6000 partes de pigmento de dióxido de titanio y 2000 partes de tolueno. Se mezclan luego conjuntamente los siguientes materiales:

Partes por peso

Base de molido anteriormente descrita	428,5
Aceite de silicona dimetílica	0,125
Copolímero de 98% de metacrilato de metilo y 2% de ácido metacrílico (solución al 40% en mezcla de 70% tolueno y 30% acetona).	62,5
Ortoftalato de bis (2-vinil-1,3-dioxolano-4-butil)	175
Ft-lato butílico de cobalto (solución 4% en tolueno)	6,25
Tolueno	295

En la anterior composición, la mezcla de materiales formadores de películas consta de un 70% aproximadamente de acetal vinílico cíclico y un 30% de resina termoplástica.

Se prepara una pintura de aerosol autopropulsado cargando 260 partes de la composición anterior en un recipiente herméticamente cerrado y equindo con una tobera convencional de pulverización controlada por válvula, cargando luego en dicho recipiente 85 partes de tricloromonofluorometano y 127 partes de monoclodifluorometano. El producto resultante tiene una presión a 77° F de 51 libras por pulgada cuadrada. Cuando se pulveriza la resultante composición sobre un panel de ensayo, el resultante revestimiento tiene un tiempo exento de polvo de 45 minutos. Igualmente, la composición presenta una buena resistencia al combamieto y propiedades dispersantes de pigmento.



270780 Ejemplo 19

Se prepara una solución mezclando conjuntamente 50 partes de ortoftalato de bis (2-vinil-1,3-dioxolano-4-butilo), 50 partes de itaconato de bis (2-vinil-1,3-dioxolano-4-butilo), y 6 partes de una solución al 4% de ftalato butílico de cobalto en tolueno. Se mezclan 16 partes de la solución mencionada con 50 partes de una solución al 10% de celulosa etílica de 1/2 segundo. Cuando se pulveriza la resultante composición sobre un panel, se seca al estado exento de polvo en una hora y queda libre de viscosidad dentro de unos 90 minutos. Si se omite la celulosa etílica de la anterior composición, el tiempo exento de polvo de 2-1/2 horas y el tiempo exento de viscosidad es de 3 horas aproximadamente. La anterior composición tiene buena resistencia también al combamiento.

Ejemplo 20

Se repite el procedimiento descrito en el anterior Ejemplo con la excepción de que en lugar de la solución de celulosa etílica usada en dicho ejemplo, se emplean 25 partes de una solución al 20% de un copolímero formado por un 91% de cloruro de vinilo, un 30% de acetato de vinilo y un 6% de alcohol vinílico (de mitades de acetato vinílico hidrolizado). El producto proporciona revestimientos que están exentos de polvo en una hora aproximadamente y de viscosidad a las dos horas aproximadamente.

Ejemplos 21, 22, 23 y 24

Se mezclan los siguientes materiales y luego se muelen hasta que se obtiene una dispersión suave y uniforme:

	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo
	21	22	23	24
Mezcla de mesaconato, itaconato y citraconato de bis (2-vinil-1,3-dioxolano-4-butilo)	682,6	682,6	682,6	682,6

270780

EQ DIV



5

10

15

20

25

30

Ejemplo Ejemplo Ejemplo Ejemplo

21 22 23 24

	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24
Nitrocelulosa (solución al 14% en mezcla de 93% metil etil cetona y 7% etanol, viscosidad-1/4 segundo)	12,2	24,4	36,6	48,8
Pigmento de dióxido de titanio	638	639	640,1	641,1
Agente anti-desprendimiento de oxima de butiraldeido	1,2	1,2	1,2	1,2
Secante de ftalato butílico de cobalto (solución al 4% en tolueno)	13,1	13,1	13,1	13,1
Xileno	67,4	54,4	34,4	48,5

Las anteriores composiciones tienen unas viscosidades Storer, en Unidades Krebs, de - 93, 93, 80 y 71, respectivamente, y contiene un 0,25%, 0,5%, 0,75% y 1%, respectivamente, de nitrocelulosa de 1/4 segundo basado en el peso total de acetal cíclico y nitrocelulosa. La composición del Ejemplo 22 posee un excelente equilibrio, resistencia al combamiento y nivelación. Aunque considerablemente mejoradas respecto a composiciones similares que no contienen ninguna nitrocelulosa, las composiciones del Ejemplo 21 y de los Ejemplos 23 y 24 son bastante más pobres en cuanto a nivelación y resistencia al combamiento, respectivamente.

Ejemplo 25

Se muelen los siguientes materiales hasta que se obtiene una base de molido suave y uniforme:

Partes por peso

Ortoftalato de bis (2-vinil-1,3-dioxolano-4-butilo)	210,5
Itaconato de bis (2-vinil-1,3-dioxolano-4-butilo)	210,5



270780

Partes por peso

Pigmento de dióxido de titanio	219,8
Pigmento amarillo sol	108,5
Pigmento amarillo de ferrita	28,8

5 Separadamente, se mezclan 361,0 partes de una solución al 2,4% de nitrocelulosa de 350 segundos en acetato butílico, con 582 partes de ortoftalato de bis (2-vinil-1,3-dioxolano-4-butilo) y 57,5 partes de itaconato de bis (2-vinil-1,3-dioxolano-4-butilo), finalmente, se

10 mezclan las anteriores composiciones entre sí, y luego con 26,2 partes de una solución al 10% de agente humectante de titanato de tetra-2-etilexilo, 10,8 partes de una solución al 5% en acetona de aceite de silicona dimetilica y 69,5 partes de una solución al 1% en tolueno de secante de ftalato butílico de cobalto. La resultante composición

15 contiene un 75,7% por peso de sólidos y un 0,83% de nitrocelulosa de 350 segundos, basado en el peso total de los materiales formadores de películas.

20 Unos paneles revestidos con la anterior composición muestran buena resistencia al combamiento, así como buenas propiedades de fluidades y nivelación, una excelente adherencia, resistencia a la formación de ampollas y resistencia a la pulverización salina, así como excelentes resistencias a los disolventes y brillo. La anterior composición de revestimiento permanece húmeda durante 3-1/2 a 4 horas aproximadamente, pero queda exenta de viscosidad dentro de 4-1/2 a 5 horas.

25 También posee excelentes propiedades de dispersión de pigmentos.

Ejemplo 26

30 Se prepara un copolímero cargando primeramente 24.020 partes de xileno y 11.000 partes de itaconato dimetílico y 7.000 partes de acrilato etílico en un recipiente de reacción, calentando luego la resultante mezcla a la temperatura de reflujo, 125°C. aproximadamente.



270780

Luego se añaden 725 partes de peróxido diterciariobutílico a la mezcla reactiva, que se calienta a la temperatura de reflujo, 125 a 136°C. aproximadamente, durante unas 3 horas. Luego se retiran de la mezcla reactiva materiales de bajo punto de ebullición y algún disolvente, cuya mezcla reactiva se enfría seguidamente a la temperatura ambiente. El resultante polímero contiene un 61' de itaconato dimetílico y un 39% de acrilato etílico y presenta una viscosidad relativa en una solución al 0,5' en xileno a 25°C. de 1,01662.

Luego se añaden 10.500 partes de 4-hidroxibutil-2-vinil-1,3-dioxolano a la mezcla reactiva enfriada antes mencionada. Después de añadirse el acetal cíclico hidroxí-sustituido, se retiran de la mezcla reactiva materiales de bajo punto de ebullición incluyendo agua, añadiéndose seguidamente 150 partes de catalizador de titanato de tetraisopropilo. Luego se calienta la mezcla reactiva durante unas 2 horas de reflujo, se añaden a la misma 50 partes adicionales de catalizador, y se continúa el calentamiento durante 2-1/2 horas más a la temperatura de reflujo, 128 a 138°C. Al final de la reacción de transesterificación, un 76,3% del itaconato dimetílico presente en el copolímero antes mencionado se ha transesterificado con 4-hidroxibutil-2-vinil-1,3-dioxolano. La viscosidad relativa del resultante polímero pendiente (solución al 0,5' en xileno a 25°C.) es de 1,03179.

Se prepara una base de molido moliendo 1.180 partes de pigmento de dióxido de titanio con 391 partes de la mencionada solución polímera pendiente (que contiene 472 partes de polímero) hasta que se obtiene una suave y uniforme dispersión. Luego se mezclan 1.540 partes de una solución al 56,2' en xileno de la referida composición polímera pendiente con 800 partes de una solución al 25% de acetato hidroxietílico de butirato acetato de celulosa de 1/2 segundo. Después de añadirse 500 partes de una mezcla de pesos iguales de metil etil cetona y acetato hidroxietílico, se mezclan con ellas. 2.071 partes de la citada base de molido. Finalmente, se añaden 16,4 partes de una solución



270780

al 4% de ftalato butílico de cobalto a la anterior mezcla, que se diluye luego a un 45% de sólidos con acetato hidroxietílico y se pulveriza sobre un automóvil.

5 El resultante revestimiento tiene unas excelentes propiedades de fluidez y nivelación, excelente resistencia al combamieto, un tiempo exento de polvo de 12 a 25 minutos aproximadamente, y un tiempo de cinta de unas 3 a 4 horas. La anterior composición presenta también unas excelentes propiedades en cuanto a dispersión de pigmentos, evidenciado por el considerable brillo y falta de escurrimientos y flocu-

10 lación de pigmentos.

Si se omite el acetato butirato de celulosa en la anterior composición, la resistencia al combamieto es bastante más pobre, el tiempo exento de polvo resulta incrementado en dos o tres veces y el tiempo de cinta se prolonga tres o cuatro horas.

15 Ejemplo 27

Se llevan al reflujo 300 partes de disolvente de cumeno, añadiéndose luego a dichas partes 65 partes de metacrilato demetilo, 35 partes de acrilato de etilo y 5 partes de hidroperóxido de cumeno. La resultante mezcla reactiva es calentada durante 17 horas a su temperatura de reflujo, 128 a 153°C., para producir una mezcla reactiva que

20 contiene un 24,47% de sólidos correspondientes a una conversión del 98%. Luego se agregan a la mezcla reactiva 200 partes de tolueno y 63 partes de 4-hidroxibutil-2-isopropenil-1,3-dioxolano. retirándose luego materiales de bajo punto de ebullición. Después de que se han añadido dos

25 partes de titanato de tetraisopropilo, se calienta la mezcla reactiva a 118°C. durante unas 10 horas, en cuyo tiempo se agregan 2 partes más de titanato de tetraisopropilo. Durante la reacción, se transesterifica aproximadamente un 60% del acrilato etílico con el 4-hidroxibutil-2-isopropenil-1,3-dioxolano. Finalmente, el resultante colímero pendiente se precipita de la mezcla reactiva y se redisuelve en tolueno.

30



270780

Se prepara un esmalte blanco mezclando el anterior polímero pendiente, pigmento de dióxido de titanio y disolvente por el procedimiento general descrito en el Ejemplo 26. La resultante composición tiene una aceptable nivelación y resistencia de combamiento, un tiempo exento de polvo de 45 minutos a 1 hora y un tiempo de cinta de 7 a 8 horas aproximadamente. El tiempo de cinta se refiere al tiempo de secado a la temperatura ambiente requerido antes de que una cinta ocultadora sea adherida y luego retirada del revestimiento, sin que se estropee éste. La adición de un 15% de acetato butirato de celulosa, basado en el peso total de polímero pendiente y resina termoplástica, produce una composición que tiene un tiempo exento de polvo de 30 minutos aproximadamente, un tiempo de cinta de 4 horas o menos y una resistencia al combatimiento bastante mejorada.

Ejemplo 28

Se cargan en un recipiente de reacción 3800 partes de disolvente aromático (p.e. 150-190°C., pigmento anilina- 2^o C), 1150 partes de metacrilato de metilo y 770 partes de acrilato de etilo y se calientan al reflujo, agregándose luego 96 partes de peróxido de terciariobutilo. Se continúa el calentamiento a la temperatura de reflujo, 123 a 150° C, durante dos horas, retirándose luego los materiales de bajo punto de ebullición a una temperatura de 150 a 166°C. durante un período de una hora. La resultante mezcla reactiva contiene un 34,4% de sólidos y tiene una viscosidad Gardner-Holdt de B 1/2 LC. Luego se calienta la mezcla reactiva citada a 130°C, se agregan 755 partes de 4-hidroxibutil-2-vinil-1,3-dioxolano junto con 1170 partes del disolvente aromático antes mencionado. Se calienta la mezcla reactiva para separar de ella los materiales de bajo punto de ebullición, se agregan luego 16 partes de titanato de tetraisopropilo en 3 porciones durante un período de unas 4 horas, mientras se mantiene la mezcla reactiva aproximadamente a -

270780



5 .16C-170°C. Finalmente, se continúa el calentamiento durante 2 horas y media más a 160-170°C para producir un copolímero de un 60% de metacrilato de metilo y un 40% de acrilato de etilo, en el que un 56,5% del acrilato de estilo es transesterificado con 4-hidrobutil-2-vinil-1,3-diosolano. Una solución al 32,6% del anteriorpolímero es una mezcla de un 42% de xileno y un 58% de disolvente aromático (p.e. 150 a 190° C, pigmento anilina-28°C), tiene una viscosidad Carnder-Holdt de A-1.

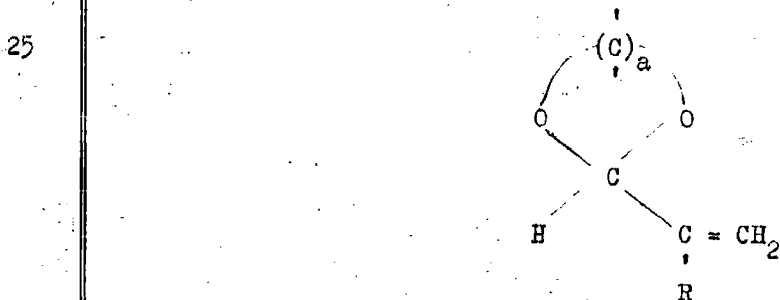
10 Usando el procedimiento general descrito en el Ejemplo 26, se prepara una composición de revestimiento que tiene la siguiente composición total:

	<u>Partes por peso</u>
Polímero pendiente (anterior preparado)	90
Hemopolímero de metacrilato de metilo (viscosidad inherente: 1,15)	10
Pigmento de dióxido de titanio	50
Disolvente	225

15 La resultante composición tiene buena fluidez y propiedades niveladoras, excelente resistencia al combamiento y propiedades dispersadoras de pigmentos, un tiempo exento de polvo de 30 minutos aproximadamente y un tiempo exento de viscosidad de unas 2 o 3 horas. El completo curado de la anterior composición de revestimiento requiere 8 horas aproximadamente.

REIVINDICACIONES

20 1ª.- Procedimiento para obtener una composición de revestimiento que comprende la mezcla de una resina termoplástica y un compuesto que contiene una serie de radicales de la siguiente formula estructural:



en la que (C)_a representa átomos de carbono en el anillo, "a" es un

270780



entero que tiene un valor de 2 por lo menos, todas las valencias me-
nos una de dichos átomos de carbono están ocupadas por radicales mono-
valentes de la clase consistente en hidrógeno, alquilo, arilo, alcari-
lo, aralquilo, cloroalquilo, fluoroalquilo, alcoxialquilo, ciano, clo-
roalcoxialquilo, fluoroalcoxialquilo, cianoalcoxialquilo, cianoalquilo
alqueno, cloroarilo y fluoroarilo, cuando el valor de "a" es 2, y
constando adicionalmente de fluoro, cloro, acilamido y fenilsulfonilo,
cuando el valor de "a" es superior a 2; y en la que R es un radical
monovalente de la clase consistente en hidrógeno, alquilo, alqueno,
arilo, cloro, fluoro, bromo, ciano, aciloxi, cloroalquilo, fluoroalqui-
lo, cianoalquilo, alcoxi, ariloxi y carbalcoxi.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1 en el que la compo-
sición de revestimiento comprende 100 partes por peso de una mezcla
compatible de un acetal vinílico cíclico por lo menos, que contiene
una serie de los radicales expuestos en la reivindicación 1 y hasta
40 partes por peso de resina termoplástica.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, en el que dicha
composición contiene un diéster de acetal vinílico cíclico líquido de
un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, en el que dicha
composición contiene 100 partes por peso de una mezcla compatible de
acetal vinílico cíclico líquido y hasta unas 20 a 30 partes por peso
de por lo menos un polímero de un éster acrílico por lo menos.

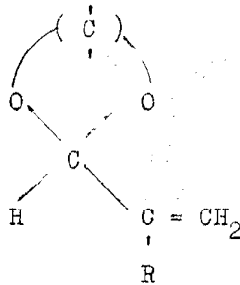
5.- Procedimiento según la reivindicación 2, en el que dicha
composición contiene 100 partes por peso de una mezcla compatible de
un acetal vinílico cíclico líquido y aproximadamente de 5 a 15 partes
por peso de una celulosa acilada por lo menos.

6.- Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de
recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO PARA
OBTENER UNA COMPOSICIÓN DE REVESTIMIENTO QUE COMPRENDE UNA RESINA
TERMOPLÁSTICA Y UN COMPUESTO QUE CONTIENE UNA SERIE DE RADICALES DE



29 DIC 1961

LA SIGUIENTE FORMULA ESTRUCTURAL"



270780

Todo conforme se reivindica en la presente memoria, que consta de treinta y tres páginas escritas a máquina.

Madrid, 27 de septiembre 1961

ALFONSO UNGRIA

pp

5