

EX-I
7801/ca



285751

285751

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España
y todos sus territorios y plazas de so-
beranía, a favor de:

SICEDISON, S.p.A.

entidad italiana, con domicilio en Via
Principe Eugenio 5, MILAN (Italia), re-
lativa a:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR LÁTEX
SINTÉTICOS DE ESTER DE POLIVINILO ADE-
CUADOS PARA PINTURAS AL TEMPLE".

=====

Inventores: Massimo Scatena y Mauro Grazia
Prioridad: Solicitudes de Patentes Italianas
nº 3961/62 del 27 Febrero 1962 y
29256/62 del 23 Noviembre 1962.



285751

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la producción de polímeros, obtenidos en dispersión acuosa, y particularmente adecuados para su uso como agentes aglomerantes en el campo de las pinturas al temple. - - - - -

5.

El uso de dispersiones acuosas de resinas insolubles en agua y en particular de acetato de polivinilo en pinturas al temple está muy extendido, debido a las muchas ventajas, por ejemplo ahorro y seguridad en las manipulaciones, que pueden obtenerse con ellas. - - - - -

10.

Una dispersión en agua de esteres de polivinilo, por ejemplo acetato de polivinilo, solo o copolimerizado, tiene que mostrar, entre otros, el mayor poder aglomerante posible con respecto a los pigmentos, para obtener con ello pinturas con un contenido muy elevado de pigmento (relación elevada pigmento/aglomerante, o elevado "C.V.P.", o sea concentración por volumen de pigmento) mientras se mantienen las propiedades de buena resistencia y duración. Además, todas las dispersiones acuosas de esteres de polivinilo tienen que poseer propiedades reológicas adecuadas, y tienen que poder comunicar también las mismas propiedades a las pinturas obtenidas a partir de ellas, de modo que, por ejemplo, tales pinturas tienen que tener una elevada viscosidad en reposo a fin de impedir que se deposite el pigmento durante el tiempo de almacenaje, y para evitar el escurrido o goteo de la pintura cuando se aplica a soportes verticales. - - - - -

15.

20.

25.

Por otro lado, todas las pinturas tienen que tener una viscosidad suficientemente baja en el momento de su aplicación para hacer que esta operación sea más fácil y menos la-

285751



- boriosa; estos cambios de viscosidad tienen lugar cuando se someten a esfuerzos distintos sistemas que tienen un comportamiento no Newtoniano, por ejemplo dispersiones acuosas de polímeros y las pinturas obtenidas a partir de las mismas. Por
5. la expresión "someter a esfuerzos distintos" se ha de entender, por ejemplo, la acción distinta ejercida por movimiento laminar sobre el mismo sistema. Así, por ejemplo, una pintura en su envase puede considerarse como no sometida a esfuerzo, es decir en su régimen de reposo, dado que dicha pintura está sometida
10. solamente a las fuerzas de la gravedad; por el contrario la película de pintura que, durante su aplicación, se encuentra entre el pincel y el soporte, está sometida a esfuerzos elevados, dado que en este último caso actúan sobre ella movimientos laminares excepcionalmente fuertes. Este comportamiento
15. reológico de las dispersiones acuosas de los esteres de vinilo y de las pinturas obtenidas a partir de los mismos tiene que someterse a influencias adecuadas a fin de impedir aquellos efectos perjudiciales que son, en el régimen de reposo, los ya mencionados (estabilidad de almacenado del sistema) o en
20. caso de someterlas a esfuerzos elevados, la difícil y laboriosa aplicación con brocha cuando, por ejemplo, la viscosidad es elevada en el momento de su aplicación. Así, por ejemplo, existe la posibilidad de aumentar la viscosidad tanto de las dispersiones de ester de vinilo como de las pinturas obtenidas
25. a partir del mismo aumentando el contenido de coloide protector, para mantener con ello una viscosidad muy elevada en el régimen de reposo, impidiendo así los fenómenos de sedimentación; sin embargo, se perjudican con ello fuertemente las propiedades de aplicación, dado que con dicho recurso se mantiene una elevada

285751



viscosidad incluso durante la aplicación de las pinturas a los soportes, lo cual da por resultado un trabajo difícil y laborioso. - - - - -

5. Como es bien sabido, se puede obtener un aumento de la viscosidad en régimen estático mediante el aumento del contenido de materias secas de la pintura, y en este caso una dilución posterior da por resultado una disminución de viscosidad, y también por lo tanto una buena aplicabilidad. Sin embargo, en tales condiciones, cuando la acción del movimiento laminar se interrumpe, por ejemplo cuando la pintura ya no está sometida a esfuerzos por parte de la brocha y se la deja regresar a su régimen de reposo, el grado de viscosidad es evidentemente insuficiente para impedir que la pintura se escurra y rasgue a lo largo del soporte. - - - - -

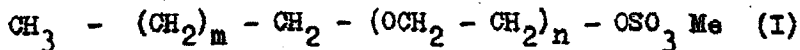
10. El principal objeto de esta invención es por lo tanto el obtener dispersiones acuosas de esteres de polivinilo, tales como acetato de polivinilo, que tengan un poder aglomerante elevado con respecto a los pigmentos, y que comuniquen, al mismo tiempo, propiedades reológicas adecuadas a las pinturas obtenidas a partir de los mismos, de modo que el comportamiento viscosimétrico de las mismas, en régimen de reposo, sea suficientemente elevado para impedir los fenómenos de escurrido y rasgado, al propio tiempo que sea suficientemente bajo al ser sometido a esfuerzo. - - - - -

15. Según la presente invención, los esteres de vinilo (y en particular el acetato de vinilo, sólo, o mezclado con otros monómeros), son polimerizados en dispersión acuosa, en presencia de un coloide protector, y de un agente emulsionante seleccionado entre los siguientes:

285751



a) Un compuesto de la fórmula general: - - - - -



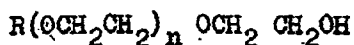
en donde m varia entre 4 y 20, n varia entre 10 y 30, y Me es un metal alcalino o amonio. - - - - -

5.

b) Una mezcla que consta de:

1) 50-90 partes de un compuesto (A) que tiene la

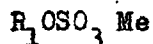
fórmula general: - - - - -



2) 50-10 partes de un compuesto (B) que tiene la

10.

fórmula general: - - - - -



en donde R y R_1 pueden ser iguales o diferentes entre sí, y representan radicales de hidrocarburos saturados o no saturados, con un número de átomos de carbono que varia entre 4 y 30; n es un número entero que varia entre 10 y 30, y Me es un metal alcalino, o amonio. - - - - -

15.

Las mezclas indicadas en el punto b) ofrecen muchas e importantes ventajas, por ejemplo la fácil disponibilidad de los componentes de la mezcla y las propiedades generales

20.

mejoradas de las pinturas obtenidas mediante el uso de dispersiones acuosas obtenidas con los agentes emulsionantes mezclados indicados más arriba. La mejora en las propiedades generales es especialmente cierta con respecto a la resistencia a la abrasión y a la estabilidad al lavado de las pinturas.

25.

Las ventajas indicadas se obtienen sin perjudicar ni aquellas propiedades aglomerantes de la dispersión del polímero, ni aquellas propiedades reológicas, tanto de la dispersión como de las pinturas derivadas de la misma, que pueden obtenerse por

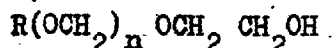
285751



el uso de agentes emulsionantes cubiertos por la fórmula general (1). - - - - -

5. Evidentemente, en vez de la mezcla (b) se puede utilizar con resultados igualmente buenos, el producto obtenido con la sulfonación, y neutralización subsiguiente de una mezcla que consta de: - - - - -

50-90 partes de un compuesto de la fórmula general: - - - -



50-10 partes de un compuesto que tiene la fórmula general: - - -

10. $R_1 OH$

en donde R, R_1 y n tienen el mismo significado que se ha indicado más arriba. - - - - -

15. Como coloide protector se puede utilizar, por ejemplo, el alcohol de polivinilo; sin embargo, las sustancias de naturaleza celulósica, y en particular la hidroxietil celulosa han resultado ser muy ventajosas, sobre todo desde el punto de vista de un mejor poder aglomerante. - - - - -

20. Las cantidades de coloide protector y de agentes emulsionantes según la invención, son preferentemente de 0,1-1,5% en peso, y 0,1-5,0% en peso respectivamente, basadas en el peso total de la dispersión. - - - - -

25. La amplitud y las finalidades de esta invención serán mejor y más completamente comprendidas tomando en consideración los ejemplos siguientes que han de entenderse como formas de realización no restrictivas de la invención. - - -

EJEMPLO Nº 1

Se efectuó una polimerización de emulsión en un matraz de dos litros, con cuatro cuellos y fondo redondo, dotado

285751



de condensador de reflujo, agitador, termómetro y embudo de separación para la adición de aditivos, utilizando los siguientes componentes: - - - - -

	<u>Partes en peso</u>
5. Monómero de acetato de vinilo	400
Monómero de acrilato de butilo	135
Hidroxietilcelulosa (Cellosize Wp09, un producto de la Unión Carbide and Carbon CO.)	6,5
Agente emulsionante del tipo (I), en donde m=10, n=15, y Me=Na	20
Persulfato potásico	2
Fosfato trisódico	1,3
Agua	430

En la operación práctica se introdujeron en el

15. matraz al principio agua, hidroxietilcelulosa, agente emulsionante, fosfato trisódico, 10% de las cantidades de acrilato de butilo y acetato de vinilo, y finalmente persulfato potásico. Luego se calentó el matraz, y cuando se alcanzó una temperatura de 70°C en el baño, se empezaron a suministrar

20. las restantes cantidades de monómeros. La adición de los monómeros quedó completada dentro de dos horas. La temperatura del baño aumentó hasta un máximo, después de lo cual se observó un lento descenso de la temperatura. En este momento se consideró que se había alcanzado el punto final de la polimerización, y por lo tanto se enfrió de manera adecuada el contenido del matraz. - - - - -

25.

Se determinó el poder aglomerante de la dispersión obtenida según el ejemplo 1. - - - - -



285751

A ese efecto, se confeccionó una pasta de pigmentos convenientemente seleccionado - por ejemplo dióxido de titanio, litopón, materiales inorgánicos de relleno - en un mezclador adecuado; luego se añadieron a dicha pasta, después de una homogeneización adecuada de la misma, cantidades variables de una dispersión, preparada de manera adecuada para obtener pinturas de diferente C.V.P. (concentración por volumen de pigmento).

5.

El esfuerzo de tensión final fué determinado luego en capas de tamaños adecuados, obtenidas con dichas pinturas.

10.

Como ya es sabido (Liberti and Pierre Humbert, Off. Digest, Vol. 31, No. 409-252 (1952) - B. Berardi, VI Congreso FATIPEC 1962, Publicación del Congreso, página 67 (Wiesbaden), este esfuerzo máximo de tensión, o esfuerzo de rotura, cuando se representa en función de la C.V.P. muestra un máximo que corresponde a una C.V.P. dada, y que se llama CCVP (concentración crítica por volumen de pigmento); el poder aglomerante de la dispersión se expresa numéricamente por este valor; cuando mayor es este valor, tanto mejor es el poder aglomerante de la dispersión. En el caso en cuestión, se halló un valor de CCVP de 55.

15.

20.

Las propiedades reológicas de la dispersión obtenida de acuerdo con el ejemplo 1 quedan mejor perfiladas representando la curva de viscosidad VS⁻ caída de líquido en un gráfico adecuado; a este fin, se tiene que recurrir a un viscosímetro especial que permite determinar la viscosidad en función de la caída de líquido, variable dentro de unos límites dados. Estas determinaciones fueron hechas en viscosímetro "Rotovisco" con caña MV₁, a 20°C (A. Rodeyns, IV Congreso FATIPEC 1957, publicación del Congreso, página 267 (Lucerna). La curva característica de la dispersión que se investigó en

25.

30.

285751



el caso en cuestión es ilustrada en el gráfico (curva A), en donde la viscosidad (cPs) está representada en el eje de ordenadas, mientras que la caída de líquido está representada en el eje de abscisas (seg^{-1}). Como se puede observar las altas viscosidades corresponden a bajas caídas de líquido, con valores muy cerca del régimen estático, mientras que con caídas de líquido elevadas se obtienen bajas viscosidades con valores que pueden compararse a los que se observan durante la aplicación (por ejemplo por medio de una brocha) de la dispersión

- 5. viscosidades corresponden a bajas caídas de líquido, con valores muy cerca del régimen estático, mientras que con caídas de líquido elevadas se obtienen bajas viscosidades con valores que pueden compararse a los que se observan durante la aplicación (por ejemplo por medio de una brocha) de la dispersión
- 10. en forma de pintura. - - - - -

Se han obtenido también resultados sustancialmente iguales en otra prueba utilizando amonio en vez de sodio como componente del agente emulsionante. - - - - -

EJEMPLO Nº 2

- 15. La polimerización de la siguiente mezcla fué llevada a cabo siguiendo la misma técnica experimental indicada en el ejemplo 1. - - - - -

	<u>Partes en peso</u>
Monómero de acetato de vinilo	400
20. Monómero de acrilato de butilo	135
Alcohol de polivinilo (grado de hidrólisis 87,5%)	6,5
Agente emulsionante del tipo (I), en donde $m=10$ $n=15$ y $Me=Na$	20
Persulfato potásico	2
25. Fosfato trisódico	1,3
Agua	430

- 30. El CCVP fué determinado en las mismas condiciones experimentales que las expresadas para la elaboración de la dispersión obtenida de acuerdo con el ejemplo 1. En este segundo caso se encontró un valor de CCVP de 50. - - - - -

285751



Un cambio en la cantidad de coloide protector dejando el mismo tiempo sin cambiar todos los restantes componentes, dió por resultado por lo tanto un descenso del poder aglomerante de la dispersión, aunque el comportamiento viscosimétrico de

5. la misma se mantuvo a un nivel muy bueno. - - - - -

Se han obtenido resultados substancialmente iguales en otra prueba utilizando amonio en vez de sodio como componente del agente emulsionante. - - - - -

EJEMPLO Nº 3

10. Se efectuó la polimerización de la siguiente mezcla con finalidades comparativas, siguiendo la misma técnica experimental indicada en el ejemplo 1. - - - - -

	<u>Partes en peso</u>
Monómero de acetato de vinilo	430
15. Monómero de acrilato de butilo	135
Hidroxietilcelulosa (Cellosize Wp09)	6,05
Agente emulsionante no iónico (un producto de condensación del óxido de etileno = Nonilfenilpolioxietileno M.W. 1000)	20
20. Persulfato potásico	2
Fosfato trisódico	1,3
Agua	430

25. En este último caso, se probó el comportamiento viscosimétrico (reológico) de la dispersión para compararlo con el de la dispersión obtenida según el ejemplo 1. Así ha sido posible trazar la curva B del gráfico 1. - - - - -

30. Comparando las curvas B y A se puede notar que, mientras que bajo condiciones de esfuerzo moderadas (muy cerca del régimen de reposo) las viscosidades son casi las mismas (y así se puede asumir que tienen un comportamiento similar)

285751



cuando existen condiciones duras (similares a las condiciones a que están sometidas las pinturas obtenidas de tales dispersiones al ser aplicadas), entonces se alcanzan valores insuficientemente bajos, con lo cual la aplicabilidad resulta más difícil. -----

5.

EJEMPLO Nº 4

Se efectuó una polimerización de emulsión con los siguientes componentes, en un matraz de dos litros con tres cuellos y fondo redondo dotado de condensador de reflujo, agitador, termómetro y embudo de separación para la adición de aditivos. -----

10.

Partes en peso

Monómero de acetato de vinilo	400
Monómero de acrilato de butilo	135
15. Hidroxietilcelulosa (Natrosol 250 L) (Un producto de la Hercules Powder Co. de U.S.A.)	6,5
Mezcla de agente emulsionante, que consta de	
- 60 partes de agente emulsionante A	
- 40 partes de agente emulsionante B	20
20. (donde R y R ₁ son radicales decílicos normales, Me = Na y n = 15)	
Persulfato amónico	1,7
Bicarbonato sódico (NaHCO ₃)	1,5
Agua	430

25.

En la operación práctica, se introdujeron en el matraz primeramente agua, hidroxietilcelulosa, el agente emulsionante, bicarbonato sódico, el 10% del total de acrilato de butilo y acetato de vinilo y finalmente el persulfato amónico,

285751



lo cual fué luego calentado hasta que el baño alcanzó una temperatura de 70°C, en este momento se empezó el suministro de las cantidades de monómeros restantes. La adición de monómeros fue completada en dos horas. La temperatura del baño aumentó hasta un máximo, después de lo cual se observó un descenso lento de la temperatura. En este momento, se consideró que se había alcanzado el punto final de la polimerización y por lo tanto se enfrió de manera adecuada el contenido del matraz. - - - - -

5.

Se determinó entonces el poder aglomerante de la

10.

dispersión así obtenida. Siguiendo la misma técnica de evaluación utilizada para clasificar la dispersión obtenida de acuerdo con el ejemplo 1, se halló un valor de 58. La variación peculiar, tal como se manifiesta por la curva A del gráfico adjunto, apareció también en las propiedades reológicas de la dispersión.-

15.

La dispersión mostró también propiedades de lavabilidad (después de haber sido convertida en una pintura al temple) mejores que las de la dispersión obtenida de acuerdo con el ejemplo 1. El uso de mezclas de agentes emulsionantes, al propio tiempo que mantuvo el poder aglomerante y las propiedades reológicas de la dispersión así obtenida mejoró también el comportamiento general de la misma desde el punto de vista de otras características, que no son menos importantes que las mencionadas. - - - - -

20.

Se han obtenido resultados esencialmente iguales

25.

utilizando en otra prueba amonio en vez de sodio como componente del agente emulsionante. - - - - -

También se han obtenido resultados muy buenos en pruebas en que se utilizaban otros agentes emulsionantes seleccionados entre los indicados en a) y b). - - - - -

285751



EJEMPLO Nº 5

Se efectuó una polimerización de emulsión con los siguientes componentes, en un matraz de dos litros, con cuatro cuellos y fondo redondo, dotado de un condensador de reflujo, agitador, termómetro y embudo de separación para la adición de aditivos.

	<u>Partes en peso</u>
Monómero de acetato de vinilo	400
Monómero de acrilato de butilo	135
10. Hidroxietilcelulosa, Natrosol 250 L	6,5
Mezcla de agentes emulsionantes que consta de:	
- 60 partes de agente emulsionante A y:	
- 40 partes de agente emulsionante B	20
(en donde R y R ₁ son radicales octílicos normales, Me = Na y n = 10 unidades)	
15. Persulfato amónico	1,7
Bicarbonato sódico (NaHCO ₃)	1,5
Agua	430

20. Se siguió el mismo procedimiento experimental indicado en el ejemplo 4. - - - - -

Las propiedades reológicas fueron evaluadas sobre el producto final; la curva de viscosidad en función de la caída de líquido fué totalmente similar a la indicada por la curva A.

25. Las pruebas de resistencia a la abrasión y de lavabilidad, y las mediciones del poder aglomerante, dieron también resultados totalmente similares a los obtenidos para la dispersión según el ejemplo 4. - - - - -

Se han obtenido resultados substancialmente iguales utilizando en otra prueba amonio en vez de sodio como componente

285751



del agente emulsionante. -----

Se han obtenido resultados muy buenos también en pruebas en que se utilizaron otros agentes emulsionantes seleccionados entre los indicados en a) y b). -----

- 5. Como se puede apreciar fácilmente en los ejemplos arriba indicados, se pueden obtener propiedades aglomerantes superiores seleccionando coloides protectores adecuados mientras que la selección de agentes emulsionantes convenientes es esencial para obtener aquellas propiedades viscosimétricas
- 10. (reológicas) requeridas para el uso correcto de las dispersiones acuosas de esteres vinílicos, tales como el monómero y el copolímero de acetato de vinilo. -----

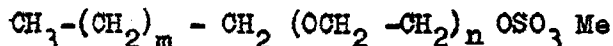
N O T A

- 15. Se declaran de novedad y propiedad para España y todos sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes:

REIVINDICACIONES

- 20. 1.- Un procedimiento para producir latex sintéticos de ester de polivinilo adecuados para pinturas al temple, caracterizado por comprender el polimerizar esteres vinílicos, en dispersión acuosa, en presencia de un coloide protector y un agente emulsionante seleccionado entre el grupo que consta de:

a) un compuesto de la fórmula general: -----



en donde m varía entre 4 y 20, n varía entre 10 y 30

- 25. y Me es un metal alcalino o amonio.

b) Una mezcla que consta de:-----

50-90 partes en peso de un compuesto de la fórmula general:



50-10 partes en peso de un compuesto de la fórmula general:

- 30. $\text{R}_1\text{OSO}_3\text{Me}$



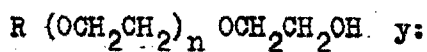
285751

en donde R y R₁ pueden ser iguales o diferentes entre sí y representan radicales de hidrocarburos saturados o no saturados con un número de átomos de carbono que varía entre 4 y 30; n es un número entero que varía entre 10 y 30, y

5. Me es un metal alcalino o amonio.

c) El producto obtenido por la sulfonación, y neutralización subsiguiente de una mezcla que consta de:

50-90 partes en peso de un compuesto de la fórmula general:



10. 50-10 partes en peso de un compuesto de la fórmula general:



en donde R, R₁ y n tienen el mismo significado indicado más arriba.

15. 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ester de vinilo es acetato de vinilo. - - - - -

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el coloide protector es utilizado en cantidades que varían entre 0,1 y 1,5 % en peso, mientras que el agente emulsionante es utilizado en cantidades que varían entre 0,1 y 5% en peso, basadas en el peso total de la dispersión. - - - - -

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el coloide protector se selecciona entre el grupo formado por el alcohol de polivinilo y un derivado de la celulosa. - - - - -

25. 5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el coloide protector es hidroxietilcelulosa. - - - - -

6.- "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR LATEX SINTETICOS DE ESTER DE POLIVINILO ADECUADOS PARA PINTURAS AL TEMPLE". - - -

285751



Todo ello según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciseis hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de una lámina de dibujos que la ilustra.

BARCELONA, 26 FEB 1963

P.A.

[Handwritten signature]
M. JORDAN SUAREZ

283751

