

297637



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. PV.16659

Memoria Descriptiva

sobre:

"Método de preparación de composiciones de revestimiento".

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres.

Este invento se refiere a composiciones para revestimiento, sobre la base de dispersión de partículas de polímero sintético formador de películas, en un líquido orgánico que no sea disolvente para el polímero. Se refiere en especial a composiciones adecuadas para su aplicación con brocha, con rodi-

5



llo o por inmersión.

Se ha comprobado con anterioridad que las dispersiones de polímero en un líquido orgánico en el que es insoluble, pueden estabilizarse por un material, tal como un copolímero "bloque" o "injertado" que comprenda una cadena polímera solvatada por el líquido orgánico, y otra cadena polímera que relativamente no se solvata, compatible con el polímero y se asocia con las partículas de polímero dispersas. Por asociación de esta segunda cadena polímera citada del material estabilizador con las partículas dispersas, las primeras cadenas polímeras solvatadas unidas al mismo, proporcionan una capa solvatada de estabilización alrededor de las partículas.

Las dispersiones de este tipo, se describen en la Patente nº 253.135 de la misma solicitante y, como en ella se describe un método para preparar estas dispersiones es el formar las partículas de polímero en presencia de un copolímero bloque o injertado en el líquido orgánico. Con preferencia, las partículas de polímero se preparan polymerizando monómeros en el líquido orgánico. En una modificación de este método, tanto el polímero principal disperso como el copolímero de estabilización, se obtienen in situ por polimerización, en el líquido orgánico en el que el polímero resultante ha de dispersarse; monómero y compuesto copolimerizable, contiene una cadena polímera solvatada. La polimerización de los dos, dá por resultado la formación del polímero principal insoluble de una mayor parte del monómero y de un copolímero estabilizador bloque o injertado, de una parte menor del monómero y el compuesto que contiene una cadena polímera solvatada. La parte menor del monómero forma una cadena polímera del copolímero de estabilización compatible con, e incorporado a, las partículas del polímero



principal insoluble, a medida que se forma, las partículas se estabilizan en la forma dispersada en el líquido orgánico, por la cadena polimera solvatada del copolímero.

5 Estas dispersiones de polímeros sintéticos en líquido orgánico, tienen características reológicas bastante distintas de las dispersiones obtenidas moliendo polímero previamente formado, en líquido orgánico en presencia de un agente estabilizador convencional de bajo peso molecular. En este último caso es imposible obtener un grado elevado de estabilización, 10 con el resultado de producirse una considerable interacción y floculación asociativa de partícula a partícula en la dispersión, que tiene como último resultado el que la dispersión sea "defectuosa" o tixotrópica, aunque este es una ventaja en cierto grado, en las composiciones para el revestimiento ya que las convierte 15 en más fáciles de aplicar en forma de capas gruesas sin desprendimientos ni aglomeraciones en superficies verticales, las composiciones, pueden ser solamente de un contenido de sólidos relativamente bajos, por ejemplo inferior al 50 % en volumen, ya que en caso contrario es demasiado espesa para aplicar con brocha. Además, incluso con este contenido de sólido relativamente 20 bajo, la reducida dispersión de las partículas hace imposible obtener un brillo de nivel elevado, y la ausencia de marcas de la brocha.

Las dispersiones del nuevo tipo son muy 25 estables y libres de floculación, y pueden obtenerse en forma de líquidos de fluencia libre, incluso cuando la proporción de la fase sólida es superior al 50 % en volumen. A causa de esta ausencia de floculación, las dispersiones no son desde luego tixotrópicas y, generalmente, al aplicarlas con brocha, adolecen del inconveniente de que por tener poca resistencia al des 30



lizamiento o movimiento lateral, se esparcen fácilmente en forma de capas que distan bastante del espesor preciso para ser útiles. Adicionalmente, las capas más espesas o concentradas, tienen una tendencia pronunciada a acumularse o abolsarse en superficies verticales.

Se ha observado que, con proporciones adecuadas, pueden obtenerse de dispersiones no floculadas, composiciones de revestimiento con excelentes características de aplicación y otras ventajas. Por el empleo de dispersiones elegidas, es posible obtener composiciones de revestimiento en las que la relación volumétrica de fase líquida a dispersar se aproxima a la relación crítica de contenido, o sea la relación volumétrica a que el líquido llena precisamente los huecos entre las partículas dispersas íntimamente juntas. Estas composiciones tienen buenas características de aplicación cuando se aplican mediante brocha, por inmersión, con rodillo y técnicas similares. Además, como resultado de la carencia de floculación, las partículas de polímero se consolidan entre sí en muy buenas condiciones por evaporación del líquido orgánico, para obtener películas más brillantes y lustrosas.

Este invento proporciona una composición para revestimiento, sobre la base de partículas de polímero formador de películas, prácticamente no-floculadas, dispersadas de modo estable en un líquido orgánico en el que el polímero es insoluble, y que se caracteriza por (I) la dispersión de polímero es tal que con un 60 % de sólidos en volumen tiene una viscosidad inferior a 10 poises a 20° C; (II) el líquido orgánico está constituido esencialmente por un líquido con un punto de ebullición superior a 100° C, parte del cual por lo menos tiene un punto de ebullición no superior a 300° C, y (III) la proporción de



líquido con respecto al contenido de fase dispersa de la composición está comprendida entre 0,9:1 y 1,6:1 en volúmen.

5 Estas composiciones de revestimiento, en los elevados grados de deslizamiento implicados en la pintura energética con brocha, son suficientemente viscosas para disuadir al operario de esparcir la composición con demasiada escasez y, sin embargo, en las proporciones más reducidas de deslizamiento implicadas en la distribución normal mediante brocha, se reparten en condiciones bastante fáciles. Además, la dispersión fluirá
10 de modo suficiente para evitar las señales de la brocha.

La dispersión polímera a utilizar en la formulación de la composición de revestimiento citada, no ha de contener en realidad el 60 % de sólidos, en volúmen. Si la composición se prepara mezclando la dispersión de polímero con una dispersión de pigmentos en forma de producto directo de molido, entonces se prefiere desde luego utilizar una dispersión de polímero con un contenido de líquido/fase dispersa de 1,1:1 a 1,6:1 en volúmen. Sin embargo, es posible también preparar las composiciones del contenido preciso de líquido/fase dispersa, pueden
15 prepararse partiendo de una dispersión en la que el contenido de polímero sea inferior. Hasta que punto puede reducirse el contenido de sólidos, dependerá de la cantidad de pigmentos que haya de incorporarse ya que es el pigmento añadido el que pondrá el contenido de fase dispersa de la composición entre los límites
20 de 0,9:1 a 1,6:1 en volúmen. Es sin embargo importante el que la dispersión de bajo contenido de sólido sea desde luego una en la que con el 60 % de sólidos en volúmen tenga una viscosidad inferior a 10 poises. Esta, puede determinarse fácilmente evaporando algo de líquido de una muestra de la dispersión para elevar el contenido de sólidos al 60 % en volúmen, y deter-
25
30



2973c
minando la viscosidad de la dispersión resultante de elevado contenido de sólidos. La viscosidad de la dispersión puede determinarse fácilmente en viscosímetros convencionalmente utilizados en la industria de pinturas. Resultan especialmente adecuados los viscosímetros del tipo de cilindro rotativo por ejemplo los construídos por Ferranti y Brookfield.

Con preferencia, la dispersión de polímeros es tal que con un contenido de sólidos del 60 % en volumen, su viscosidad es inferior a 5 poises a 20° C.

Las dispersiones del tipo elegido pueden prepararse utilizando como estabilizador para las partículas de polímero formador de películas, no floculadas, un copolímero bloque o injertado, como antes se describe, en el que la mayor proporción de sus moléculas contenga una o más cadenas polímeras solvatadas, y solamente una cadena polímera compatible.

La denominación "polímero" tal como se aplica a las partículas formadoras de películas de las dispersiones, incluye no solamente homopolímeros, sino también materiales que, en puridad de verdad son copolímeros; sin embargo con objeto de mayor claridad, la denominación "copolímero" en esta Memoria, se aplica solamente a un copolímero bloque o injertado que pueda utilizarse para estabilizar la dispersión de polímero. Estos copolímeros son aquellos que los componentes están presentes no en forma de grupos monómeros dispuestos al azar, sino que proporcionan una cadena polímera a la que se acopla una o más cadenas polímeras de distinto grado de polaridad. Las cadenas polímeras pueden comprender un monómero o una disposición al azar, de dos o más monómeros. La diferencia en polaridad, es necesaria por la exigencia de que un tipo de cadena polímera ha de solvataarse por el líquido orgánico, o sea ha de ser de polaridad aná-



297537

loga al líquido y el otro tipo ha de ser compatible con el polímero dispersado y relativamente no-solvatado, o sea, ha de ser corrientemente de polaridad distinta de la del líquido.

5 Con objeto de estabilizar las partículas de polímero en una condición prácticamente no-floculada, la cadena polímera solvatada del copolímero, ha de tener un peso molecular del orden de 5.000 a 10^6 , ó más. El peso molecular más adecuado dependerá del polímero disperso y del líquido orgánico.

10 La naturaleza del líquido orgánico a utilizar, dependerá de la naturaleza del polímero disperso.

15 El polímero ha de ser insoluble en el líquido orgánico a las temperaturas ambiente, y consiguientemente el líquido, corrientemente, ha de ser de polaridad distinta a la del polímero. Por ejemplo, un polímero de metacrilato de metilo, se dispersaría adecuadamente en un hidrocarburo líquido alifático; un polímero de poliacrilonitrilo, en un hidrocarburo aromático líquido, y un poliestireno, en un líquido orgánico polar.

20 Estos tres polímeros son sólo representativos de una variedad que vá desde el polímero polar al no polar. Otros polímeros típicos susceptibles de utilizarse en forma dispersada como se describe en esta Memoria incluyen polímeros de ácidos acrílicos y metacrílicos, ésteres, nitrilos y amidas de dichos ácidos, alcohol vinílico y derivados tales como cloruro acetato, cloracetato y estearato, cloruro de vinilideno, estireno y derivados tales como viniltolueno, metilestireno y divinil benceno, alcohol alílico y ésteres tales como acetato y adipato, butadieno y otros. Como antes se indicó, el polímero
25
30 puede ser el producto de una mezcla de monómeros por ejemplo



207637
metacrilato de metilo con una pequeña proporción, por ejemplo hasta 10 x 100 % en peso, de ácido metacrílico.

5 Cuando la fase líquida de la composición es una mezcla de líquidos con punto de ebullición superior a 100° C, uno o más de los líquidos ha de tener un punto de ebullición no superior a 300° C, pero el resto no ha de ser prácticamente volátil a la temperatura ambiente, pudiendo ser por ejemplo un plastificador para el polímero. Sin embargo, por lo menos el 10 % en volumen del líquido ha de ser tal que tenga un punto de ebullición comprendido entre 100 y 300° C; esta proporción se volatiliza durante el procedimiento de revestimiento, bien a la temperatura ambiente o a la temperatura de una estufa.

15 Cuando el polímero es polar, pueden elegirse líquidos no-polares adecuados entre los hidrocarburos alifáticos y aromáticos. Cuando las composiciones han de secarse al aire, puede usarse un keroseno o petróleo lampante de punto de ebullición del orden de 150 a 200° C. El punto de ebullición puede ser inferior cuando se precisa una composición de secado rápido, o superior cuando ha de distribuirse con brocha y se precisan buenas características de superposición. En cualquiera de los casos, se prefiere poca variedad en los puntos de ebullición; por lo menos el 70 % del líquido ha de hervir dentro de una gama de 40° C y preferentemente, el 80 % ha de hervir dentro de una gama de 20° C. Cuando la composición ha de tratarse en estufa, puede ser más adecuado un hidrocarburo de punto de ebullición comprendido entre 250 y 290° C.

30 Cuando el polímero no es polar, puede elegirse líquidos adecuados entre alcoholes, polialcoholes y acetonas.



Para algunas aplicaciones en las que la composición de revestimiento se trata en estufa después de la aplicación, el líquido orgánico puede contener una proporción de hasta el 90 % en volumen, de un plastificador para el polímero. En este caso, también el polímero, para todos los fines prácticos ha de ser insoluble en el líquido a la temperatura ambiente, aún cuando, con objeto de ser compatible con el polímero después del tratamiento en estufa, el plastificador haya de ser de polaridad análoga a la del polímero. La insolubilidad, puede conseguirse utilizando un polímero con una temperatura de transición de segundo orden mucho más elevada que la temperatura ambiente y eligiendo un plastificador de polaridad no completamente acoplada con la del polímero. En estas circunstancias, el grado de ataque del polímero o del plastificador, es extremadamente lento, y las composiciones son estables durante períodos de conservación razonables.

Con preferencia, la polaridad del plastificador es intermedia entre la del polímero y la de la otra parte del líquido orgánico. Hasta la volatilización esta otra parte del líquido proporciona una segunda fase en la que el plastificador permanece distribuido con preferencia.

Un plastificador se elige de acuerdo con la naturaleza del polímero, utilizando los principios de guía antes indicados. Por ejemplo, cuando el polímero es un polímero de acrilato o metacrilato, el plastificador puede ser un éster ftálico o adípico de un alcohol alifático o aromático que contenga de 4 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, ftalato de metil ciclohexanil, para usarse con metacrilato de polimetilo. Cuando el polímero es prácticamente acetato o cloroacetato de



29

polivinilo, el plastificador puede ser ftalato de isobutil ciclohexanilo, o ftalato de dioctilo.

5 Para polímero de estireno dispersado, constituirían plastificadores adecuados el fosfato de tributilo o el ftalato de β -etoxietil metilo.

10 Las partículas de polímero pueden contener por su parte plastificador, a condición de que permanezcan prácticamente sin flocular en la dispersión. Estos plastificadores pueden ser de tipo convencional para el polímero de que se trate a condición de que tengan una solubilidad limitada en el líquido orgánico. Cuando en el polímero disperso se incorporan partículas de este modo, han de considerarse, para los fines de formulación, como parte de la fase dispersa.

15 Las composiciones en la mayoría de los casos, contendrán pigmentos. Este puede dispersarse moliéndolo con parte del líquido orgánico, con preferencia con el plastificador si éste ha de formar parte del líquido orgánico, o con una ayuda de dispersión. Pueden utilizarse fomentadores convencionales de la dispersión. En algunos casos puede usarse el copolímero estabilizador de bloque o injerto, presente en la dispersión de polímero. Con preferencia, sin embargo, el pigmento se dispersa en una solución de un copolímero de bloque o injerto, que luego se precipita parcialmente para estabilizar la dispersión, como se describe en la Patente nº 231.250. Una dispersión de pigmento de este tipo, con un contenido de sólidos adecuado, puede mezclarse luego con una dispersión de polímero, para obtener una composición de revestimiento.

Este invento se aclara en los Ejemplos siguientes en los que todas las partes son ponderales.

30 EJEMPLO 1.- Se preparó un producto directo de molido, moliendo



en un molino de arena 318 partes de dióxido de titanio, 20 partes de decano₂, 70 partes de trementina mineral (punto de ebullición 180-200° C) y 27,6 partes de una solución(34 % de sólidos) de un copolímero bloque que contiene una cadena metacrilato de laurilo/metacrilato de octilo 4:1, de peso molecular alrededor de 75.000 y contiene a ella acopladas, aproximadamente tres cadenas laterales de metacrilato de metilo/ácido metacrilico, 97:3, de peso molecular alrededor de 30.000. La solución de copolímero bloque, se preparó como se describe en el Ejemplo 7 (a) de la Patente nº 281.250. Después de veinte minutos de molturación, se añadieron 20 partes de trementina mineral para precipitar los componentes más polares del copolímero bloque, en la superficie del pigmento como se describe en la mencionada solicitud pendiente. El producto directo de molido contenía 72 % de sólidos.

El polímero formador de películas utilizado en la preparación de la pintura final, era un copolímero acetato de vinilo/maleato ácido de metilo 95/5 dispersado en trementina mineral (punto de ebullición 180-200°C) ; las partículas de polímero contenían, como plastificador, ftalato de butil bencilo, en una proporción del 15 % en peso del polímero dispersado. Las partículas dispersadas se estabilizaron mediante un copolímero bloque o injertado, formado "in situ" polimerizando la mezcla de monómeros en el líquido orgánico, en presencia de cadenas polímeras solvadas, obtenidas copolimerizando metacrilato de laurilo y metacrilato de glicidilo y esterificando luego los grupos glicidilo por abertura de sus anillos con ácido metacrilico, como se describe en la Solicitud de Patente nº 289.287, para producir un compuesto que contenga, por término medio



un resto ácido metacrílico por molécula. El contenido de sólidos de la dispersión era de 65 %. Se añadieron 172 partes de este latex, con agitación, a 110,5 partes de producto directo de molido, para obtener una pintura con 68,9 % de sólidos. La proporción de líquido con respecto al contenido de fase dispersa de la composición de revestimiento, era de 0,9:1,0 en volumen. Para la aplicación con brocha, la composición del revestimiento se diluyó con trementina mineral, al 65 % de sólidos, y luego tenía buenas características para esta aplicación y fluía bien sin tendencia al abolsamiento.

EJEMPLO 2.- A 100 partes de producto directo de molido, descrito en el Ejemplo 1, se añadieron 200 partes de una dispersión no-floculada, con el 54 % de sólidos, ^{de} polímero de metacrilato de metilo/acrilato de etilo, en trementina mineral (punto de ebullición 180-200° C). La dispersión de polímeros se estabilizó mediante un copolímero preparado polimerizando metacrilato de metilo con el compuesto copolimerizable descrito en el Ejemplo 1.

La pintura resultante contenía 60 % de sólidos y un volumen de concentración de pigmento del 15 %. Presentaba buenas características para la pintura con brocha. La proporción de líquido con respecto al contenido de fase dispersa de la composición de revestimiento, era de 1,5:1, en volumen.

EJEMPLO 3.- En este Ejemplo el polímero formador de películas era un metacrilato de polimetilo de peso molecular elevado, dispersado en una fase continua que contenía una fracción de petróleo lampante de punto de ebullición preciso (entre 230 y 250° C) y una pequeña proporción de ftalato



de disextol plastificador soluble. Las partículas de polímero se estabilizaron en forma dispersa por un copolímero bloque o injertado, caucho degradado/metacrilato de metilo. La composición final era

5	Polímero disperso ...	66 %
	Keroseno	24 %
	Plastificador	10 %

10 Se preparó un producto directo de molido, moliendo con rodillos partes iguales de dióxido de titanio y ftalato de metil ciclohexanilo, con la adición de 4 % en peso en el pigmento, de una ayuda resinosa de dispersión denominada " Raybo 56 ".

15 A 530 partes de la dispersión se le añadieron, lentamente y con buena agitación, 410 partes del producto directo de molido, para proporcionar una pintura blanca para distribuir con brocha de buena sensación al tacto y de propiedades de aplicación perfecta. La proporción de líquido con respecto al contenido de fase dispersa de la composición, era de 1,1:1 en volúmen.

20 EJEMPLO 4.- En este Ejemplo el polímero formador de películas era un polímero 60/40 de metacrilato de laurilo/vinil tolueno dispersado en una mezcla 70/30 de glicol etilénico/ β -stoxietanol, con un contenido de sólidos de 45 %. Las partículas de polímero dispersas, se estabilizaron por un copolímero de bloque o injertado, de metacrilato de laurilo/monoacrilato de glicol etilénico.

30 A 133 partes de esta dispersión se añadieron 3 partes de un copolímero bloque de óxido de polipropileno y óxido de polietileno, seguidas por 90 partes de óxido de hierro-rojo turco. Esta mezcla previa se hizo pasar dos veces a

297337

través de un molino de piedras finamente ajustado, y el producto dilatante pastoso, se diluyó a la viscosidad adecuada con 14 partes de β -atoxi etanol, para proporcionar un imprimador de inmersión verdaderamente no-inflamable de buena estabilidad en el depósito y que proporcionaba películas de peso elevado con uniformidad de capa. La proporción de líquido con respecto al contenido de fase dispersa de la composición era de 1,2:1 en volumen.

N O T A

10 Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se
15 hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 15 de marzo de 1963 nº 10354/63, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido
20 invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Método de preparación de composiciones de revestimiento"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Método de preparación de composiciones de revestimiento, sobre la base de partículas de polímero formador de película, no floculadas, establemente dispersas en un líquido orgánico en el que el polímero es insoluble; caracterizado porque en un líquido orgánico constituido esencialmente por líquido que tenga un punto de ebullición no superior a 100° C y por lo menos parte de líquido con un punto de ebullición no superior a 300° C, se
25
30



37

dispersa el polímero hasta que al lograrse el 60 % de sólidos en volúmen tenga una viscosidad inferior a 10 poises a 20° C, siendo la proporción de líquido con respecto al contenido de fases dispersas de la composición, de 0,9:1 a 1,6:1 en volúmen.

5

2°.- Método, según reivindicación 1, caracterizado porque la dispersión de polímero es tal que con 60 % de sólido en volúmen, tiene una viscosidad inferior a 5 poises a 20° C.

10

3°.- Método, según reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el 70 % del líquido orgánico que hierve por debajo de 300° C, hierve dentro de una variación de 40° C.

4°.- Método, según reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el 80 % de líquido orgánico que hierve por debajo de 300° C, hierve dentro de una variación de 20° C.

15

5°.- Método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la dispersión de polímeros se estabiliza por un copolímero bloque o injertado, la mayor parte de las moléculas del cual contiene una o más cadenas polímeras solvatadas por el líquido orgánico, y una cadena polímera relativamente no solvatada y compatible con el polímero.

20

6°.- Método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el polímero es polar y el líquido orgánico es, esencialmente un hidrocarburo que hierve entre 150 y 200° C.

25

7°.- Método de preparación de composiciones de revestimiento; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



297337

Esta MEMORIA consta de DIEZ Y SEIS hojas, escritas a máquina por una sóla cara.

Madrid,

14 MAR 1964

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI

P. 2.