



305732

305732

# MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

.....  
PATENTE DE INTRODUCCION  
.....

por DIEZ años en España, por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE REVESTIMIENTO"

.....  
a favor de

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

domiciliado en Wilmington 98, Delaware EE. UU.  
.....



5

Esta invención está relacionada con las composiciones líquidas de revestimiento que contienen polímeros de metil-metacrilato y, particularmente, con composiciones líquidas de revestimiento conteniendo polímeros de metil-metacrilato dotados de características específicas de viscosidad.

10

En la presente se emplea el término "polímero de metil-metacrilato" y otros términos relacionados, para significar homopolímeros de metil-metacrilato, copolímeros de metil-metacrilato y otros materiales copolimerizables con los mismos, conteniendo, cuando menos, aproximadamente un 95% por peso de metil-metacrilato polimerizado, o mezclas de dichos homopolímeros y/o copolímeros.

15

Desde hace mucho son conocidas las composiciones de revestimiento conteniendo un polímero de metil-metacrilato como el constituyente principal formativo de película, pero éstas no han resultado en acabados satisfactorios porque eran de una viscosidad demasiado alta o bien eran de un contenido en polímero, demasiado bajo para producir películas gruesas, o bien era deficientes con respecto a propiedades esenciales de la película.

20

Hemos descubierto que es posible hacer composiciones de revestimiento que están libres de estas objeciones y las cuales poseen un equilibrio especialmente deseable de propiedades, con respecto a la viscosidad, al contenido en polímero y a las propiedades de película, mediante el uso de un tipo particular de polímero de metil-metacrilato el cual no se ha usado, previamente, para dicho fin.

25

Por consiguiente, es un objeto general, de esta invención, el de proveer nuevas composiciones de revestimiento, de polímero de metil-metacrilato, en lugar de proveer mejoras a composiciones de revestimiento conocidas, de polímero de metil-metacrilato.

30

Es un objeto específico de esta invención proveer composiciones de revestimiento conteniendo polímeros de metil-metacrilato, los



cuales no se han empleado previamente para ningún fin práctico y, en particular, no como materiales formativos de película, en composiciones de revestimiento.

5 Estos objetos se logran con emplear un tipo particular de polímero de metil-metacrilato, es decir, uno de una viscosidad relativa entre 1,117 y 1,196, inclusive, medida por el método descrito en - detalle a continuación.

10 Más específicamente, estos objetos se logran con proveer composiciones líquidas de revestimiento comprendiendo un polímero de metil-metacrilato de una viscosidad relativa de 1,117 a 1,196, y un - solvente para el mismo, con o sin un plastificador y/o pigmento.

15 Los polímeros de metil-metacrilato, de viscosidades rela- tivas entre 1,117 y 1,196, que se emplean en esta invención, pueden - escogerse directamente de los productos de polimerización al granel, granular, tipo emulsión o tipo solución, de metil-metacrilato, con o sin hasta un 5% por peso de otros materiales copolimerizados con los mismos; es decir, estos productos directos de la polimerización no se tratan adicionalmente de ninguna manera que afecte materialmente la - viscosidad del polímero. Alternativamente, polímeros de metil-metacri- 20 lato, de una viscosidad más alta, comprendiendo una pluralidad de fra- cciones de diferentes viscosidades relativas, siendo una de dichas frac- ciones de una viscosidad relativa entre 1,117 y 1,196, pueden tratarse por técnicas de solvencia preferente, para extraer una fracción dotada de la viscosidad deseada.

25 Esta invención no está destinada a incluir composiciones - de revestimiento hechas con polímeros de metil-metacrilato, de una vis- cosidad más alta, los cuales se someten a una molienda para reducir su viscosidad, por ejemplo en un molino para caucho, bajo condiciones de alto cizalleo; estando estas composiciones descritas y reclamadas en - 30 otra solicitud de patente.



5 Las composiciones de revestimiento, de polímero de metil-  
metacrilato, en las cuales el polímero es de una viscosidad relativa  
inferior, aproximadamente, a 1,117, son deficientes en cuanto a las -  
propiedades esenciales de película. En particular, tienden a ser más  
quebradizos y a agrietarse más fácilmente que los polímeros de una -  
viscosidad relativa más alta, cuando la superficie revestida se abo-  
lla por impacto o bien cuando se dobla por un eje relativamente largo.  
Tales deficiencias impiden su aceptación comercial para usarlos sobre  
metal delgado y deformable, como el empleado en carrocerías de automó-  
vil.

10 Las composiciones de revestimiento, de polímero de metil-  
metacrilato, en las cuales el polímero es de una viscosidad relativa  
superior, aproximadamente, a 1,196, son de una viscosidad demasiado -  
alta para aplicarlas convenientemente, o bien, a una viscosidad apli-  
cable, es demasiado bajo su contenido en polímero para producir pelí-  
culas razonablemente gruesas. Por lo tanto, poseen las deficiencias -  
de las composiciones de revestimiento, de polímero de metil-metacri-  
lato, expuestas en el arte previo y, por consiguiente, no están destina-  
das a formar parte de esta invención.

20 Un método específico para preparar polímeros apropiados -  
de metil-metacrilato, consiste en introducir proporciones apropiadas  
de monómero destilado de metil-metacrilato, catalizador y solvente, a  
un recipiente cerrado de reacción, equipado con un termómetro, un agi-  
tador y un condensador de reflujo; calentar el contenido, con agita-  
ción continua, por un período aproximadamente de 2 a 9 horas; y enton-  
ces enfriarlo hasta la temperatura del ambiente interno.

25 Con usar este método bajo diversas condiciones, como se in-  
dica en la siguiente Tabla, se obtienen polímeros de metil-metacrilato,  
dotados de las viscosidades relativas requeridas en esta invención. To-  
dos los ingredientes se muestran por peso.

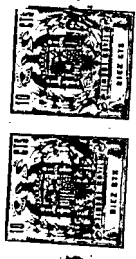


TABLA 1

Polimeros de Metil-metacrilato

	Viscosidad relativa	Peso Molecular	Metil-Metacri- lato.		Solvente		Catalizador	Temp. °C.	% Conver- sion en Polimero	Tiempo de reaccion - horas
			Tolueno	Acetona	Tolueno	Acetona				
5	1,112	52.000	40	42	18	18	0,6 azo <sup>1</sup>	130	72	9
	1,117	55.000	40	42	18	18	0,362 peróxido de ben- zoiilo	90	93	9
	1,142	70.000	40	42	18	18	0,28 azo <sup>1</sup>	130	65	9
	1,147	73.000	50	8	42	42	0,3025 peróxido de - benzoiilo	92	99	6
10	1,154	-	40	60	-	-	0,306 peróxido de ben- zoiilo	85	94	6
	1,165	85.000	50	35	15	15	0,2813 peróxido de - benzoiilo	92	99	6
	1,170	88.000	50	8	42	42	0,27 peróxido de ben- zoiilo	89	96	6
15	1,173	90.000	45	38,5	16,5	16,5	0,2417 peróxido de - benzoiilo	89	98	8
	1,173	90.000	66,67	23,33	10,0	10,0	0,4 peróxido de ben- zoiilo	100	98	2
	1,192	102.000	62	26,6	11,4	11,4	0,341 peróxido de - benzoiilo	90	95	3
20	1,207	112.000	66,67	23,33	10,0	10,0	0,333 peróxido de - benzoiilo	100	96	2

<sup>1</sup> catalizador azo = alfa-alfa'-azodisobutironitrilo

5 Para los entendidos en el arte serán obvias variaciones -  
adicionales, por ejemplo la de substituir monómero de metil-metacri-  
to, estabilizado con un inhibidor como la hidroquinona, por el monóme-  
ro destilado descrito, o bien la de substituir un catalizador distin-  
to en lugar de los asentados, o bien la de substituir, en lugar de -  
hasta un 5% del material polimerizable total, un monómero que se copo-  
limerice con el metil-metacrilato.

Otros polímeros de metil-metacrilato pueden prepararse de  
una manera similar.

10 Los valores de viscosidad relativa, empleados en la des-  
cripción de esta invención y en las cláusulas anexas, son los valores  
de la fracción

$$\frac{(A) \text{ tiempo de eflujo de la solución de polímero}}{(B) \text{ tiempo de eflujo del solvente usado en la solución de polímero.}}$$

15 Los tiempos de eflujo se miden de acuerdo con el procedimiento ASTM-D-  
445-46T Método B (ASTM = American Society for Testing Materials, o sea  
la Sociedad Estadounidense para Ensayar Materiales), usándose, como el  
"aceite" mencionado en dicho procedimiento, (A) una solución de 0,25  
de un gramo, del polímero de metil-metacrilato bajo ensayo, en 50 cc.  
20 de dicloruro de etileno, y (B) una muestra del dicloruro de etileno -  
usado para preparar dicha solución, respectivamente. Las determinacio-  
nes se hacen a 25° C. en un viscosímetro Ostwald modificado, serie 50.

25 Mediante este método los polímeros de metil-metacrilato, -  
empleados en esta invención, tienen valores relativos de viscosidad en  
tre 1,117 y 1,196, que corresponden a valor calculados de peso molecu-  
lar, de 55.000 y 105.000 respectivamente.

Los valores de peso molecular, citados en la presente, son  
a base del promedio de peso del peso molecular, y se calculan mediante  
la ecuación

30

$$M = 1,47 \times 10^6 (N_r - 1 - \ln N_r) 0,65$$



TABLA 2

EJEMPLO N.º.:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Polímero de metil-metacrilato	15,5	17,5	15,0	14,3	12,8	12,3	13,1	12,3	13,6
Viscosidad relativa	1,131	1,133	1,154	1,163	1,183	1,193	1,193	1,193	1,193
<u>Partes por peso:</u>									
Polímero de metil-metacrilato	15,5	17,5	15,0	14,3	12,8	12,3	13,1	12,3	13,6
Plastificador de ftalato de dibutilo	6,2	7,0	6,0	5,7	5,1	4,9	5,2	4,9	5,4
Tolueno	37,3	35,7	37,7	38,3	79,0	39,9	39,9	39,3	39,7
Xileno	37,3	35,6	37,7	38,3	-	40,0	40,0	39,2	39,8
Pigmento de dióxido de titanio	3,7	4,2	3,6	3,4	3,1	2,9	-	-	-
Pigmento verde de ftalo-cianina	-	-	-	-	-	-	1,8	-	-
Pigmento azul Milori	-	-	-	-	-	-	-	4,3	-
Pigmento negro de carbón	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,00	100,0

5

10

15

20

25

305732



5 En cada Ejemplo, el polímero de metil-metacrilato era un homopolímero. Los usados en los Ejemplos 1, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 se prepararon en forma de gránulos, por polimerización tipo emulsión, en agua, y los usados en los Ejemplos 2 y 3 se prepararon por polimerización tipo solución, en tolueno.

10 Las resultantes composiciones de revestimiento se aplicaron, por métodos convencionales, a paneles de acero que previamente se habían revestido con una capa de fondo consistente en una capa secada al horno, de una preparación metálica convencional, para capas de fondo. El secado de los revestimientos acabados de aplicar, se aceleró por calentamiento por 30 minutos, a 93° C. Los revestimientos resultantes eran de un grueso de 25,4 a 50,8 micrones y eran lustrosos, lisos y duros. También se encontró que eran adherentes, al rasparse con un cuchillo filoso, y flexibles al doblarse por un ángulo de 90° o al abollarse con un dispositivo esférico de prueba de la resistencia al impacto.

15

Ejemplo 10

20 A continuación se da una fórmula para una composición de revestimiento, de esta invención, la cual contiene un copolímero de metil-metacrilato:

	<u>Partes por peso</u>
Polímero de metil-metacrilato (viscosidad relativa 1.167)	9,4
Polímero de metil-metacrilato (viscosidad relativa 1.144)	2,0
25 Plastificador de ftalato bencil-butílico	4,6
Pigmento de dióxido de titanio	4,0
Tolueno	52,0
Xileno	4,0
Acetona	<u>24,0</u>
30	100,0



El copolímero de metil-metacrilato contenía un 98% de metil-metacrilato polimerizado y un 2% de ácido metacrílico polimerizado.

5 Un revestimiento de esta composición era similar, en aspecto y en propiedades físicas, a los productos de los Ejemplos 1 al 9.

10 Aunque se emplearon homopolímeros de metil-metacrilato, - que son una realización preferida de la invención, en los Ejemplos 1-9 para fines de comparación directa, y se empleó un copolímero consistente en un 98% de metil-metacrilato polimerizado y un 2% de ácido metacrílico polimerizado, en el Ejemplo 10, otros copolímeros de metil-metacrilato y otros materiales copolimerizables con los mismos, -  
15 conteniendo cuando menos aproximadamente un 95% por peso de metil-metacrilato polimerizado, pueden substituirse por todos, o parte, de los homopolímeros usados en los Ejemplos anteriores, o en otras composiciones de revestimiento dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, con tal que la viscosidad relativa de dicho copolímero esté entre 1,117 y 1,196.

20 Entre los ejemplos de monómeros, apropiados, que pueden copolimerizarse con metil-metacrilato, para proveer copolímeros destinados a usarse en esta invención, están incluidos los ácidos acrílico y metacrílico, los ésteres alquílicos de cadena corta (es decir, de 1 a 4 átomos de carbono) de ácido acrílico, los ésteres de alquilo, de 2 a 4 átomos de carbono, de ácido metacrílico, el acetato de vinilo,  
25 el acrilonitrilo, y el estireno. Un copolímero particularmente preferido es el empleado en el Ejemplo 10, el cual contiene aproximadamente un 98% de metil-metacrilato y un 2% de ácido metacrílico. También pueden emplearse, en esta invención, mezclas de polímeros de metil-metacrilato.

30 Los polímeros preferidos tienen viscosidades relativas en-



tre 1,148 y 1,183.

Aunque se emplearon tolueno y xileno, como los solventes, en los Ejemplos anteriores, para fines de ilustración, la invención no está limitada a los mismos. Otros solventes para los polímeros de metil-metacrilato, empleados en esta invención, pueden substituirse por todos los solventes usados en los ejemplos, o por parte de los mismos. Entre otros solventes apropiados están incluidos las quetonas como la acetona; ésteres como el acetato de etilo; alcoholes de éter como el éter monoetílico de etilen-glicol; e hidrocarburos aromáticos como el benceno. Pueden emplearse sustancias no solventes, tales como alcoholes e hidrocarburos alifáticos, con tal que haya presente solvente suficiente para disolver el polímero.

Las cantidades relativas de polímero y de solvente que pueden usarse, no son críticas, estando limitadas enteramente por las consideraciones prácticas de una viscosidad de aplicación apropiada y un grueso apropiado del revestimiento. Las soluciones diluídas de polímeros de baja viscosidad representan un extremo y producen sólo revestimientos muy delgados, bajo condiciones prácticas. A la inversa, las soluciones concentradas de polímeros de alta viscosidad, son difíciles de aplicar en forma de revestimientos uniformes. Las concentraciones más útiles son de un 10% a un 50% por peso de polímero, basado en el peso total del polímero y solvente. En la porción inferior de esta gama, los polímeros preferidos son de una viscosidad relativamente alta, y en la porción superior de esta gama los polímeros preferidos son de una viscosidad relativamente baja, proveyéndose así composiciones fáciles de aplicar, que producen revestimientos relativamente gruesos.

En las composiciones de esta invención, pueden emplearse muchos plastificadores bien conocidos, para los polímeros de metil-metacrilato, a fin de reemplazar todo o parte del ftalato dibutílico o -



2-1732

5

del ftalato bencil-butílico, usados en los Ejemplos. Sin embargo, el plastificador específico que se use, afecta las propiedades físicas del revestimiento resultante incluso, por ejemplo, las de agrieteo, cuarteadura, flexibilidad y durabilidad. Los otros plastificadores - preferidos, que producirán películas dotadas de propiedades especialmente deseables, son el fosfato de trifenilo, el 2-etil-hexilbencil-ftalato, y el ftalato de dicitclohexilo.

10

Entre otros plastificadores bien conocidos, para polímeros de metil-metacrilato, que pueden emplearse, están incluidos el ftalato dialílico, el ftalato dibencílico, el ftalato butil-ciclohexílico, ésteres mixtos de ácido benzoico y aceite graso de pentaeritritol, poli(propilen-adipato)-dibenzoato, dibenzoato de dietilenglicol, tetrabutyl-tiodisuccinato, butil-ftalil-butylglicolato, citrato acetyl-tributílico, sebacato dibencílico, fosfato tricresílico, toluen-etil-sulfonamida, el éster di-2-etilo-hexílico de diftalato de hexametileno, y el di(metil-ciclohexilo)-ftalato. Los plastificadores se emplean, normalmente, en cantidades aproximadamente del 10% al 50%, por peso, basado en el peso del polímero de metil-metacrilato.

15

20

En lugar de, o adicionalmente a, los pigmentos expuestos en los Ejemplos, pueden usarse otros pigmentos muy diversos, del tipo usado comúnmente en composiciones orgánicas de revestimiento. Entre los Ejemplos de estos pigmentos están incluidos otros azules de hierro como el azul de Prusia o el de China, y los azules de ftalocianina; óxidos, hidróxidos, sulfuros, sulfatos, silicatos y cromatos metálicos; colorantes orgánicos color castaño, escamas de aluminio, polvos de bronce, esencia de perla, y diversos rellenos o materiales de extensión tales como el talco, las baritas, el caolín y la tierra diatomea. También pueden usarse mezclas de estos pigmentos.

25

30

Para los entendidos en el arte de los revestimientos orgánicos será obvio que no es crítica la cantidad de pigmento usada, ex-

3 5732



5 cepto que tiene que ser suficientemente alta para proveer el poder -  
necesario de ocultación. La cantidad de pigmento, por peso, basada -  
en el peso del material orgánico formativo de película, puede variar  
aproximadamente entre un 2% en el caso de pigmentos ligeros de un po-  
der alto de ocultación, tales como el negro de carbón y el aluminio,  
y aproximadamente un 100% en el caso de pigmentos pesados, de un po-  
der bajo de ocultación, tales como el cromato de plomo.

10 Los pigmentos pueden omitirse de las composiciones de es-  
ta invención, para proveer composiciones de revestimiento transparen-  
tes.

15 El método de dispersar o moler el pigmento, en los mate-  
riales formativos de película, no es crítico, con tal que se produzca  
una dispersión uniforme y pareja de pigmento finamente dividido. Algu-  
nos ejemplos de equipos apropiados, bien conocidos en el arte, son los  
molinos de bolas, de guijarros, de rodillos, tipo "buhrstone" y coloi-  
dales, y los mezcladores-amasadores como los Banbury y los Werner-  
Pfleiderer. El pigmento puede molerse con todos los demás ingredien-  
tes o bien con sólo parte de los mismos. En este caso el resto se mez-  
clará después de terminada la molienda.

20 Aunque las composiciones preferidas de revestimiento, de  
esta invención, contienen, como materiales formativos de película, só-  
lo polímeros de metil-metacrilato y plastificadores para los mismos,  
pueden prepararse composiciones apropiadas con incorporar, a los ingre-  
dientes antes mencionados, otros materiales compatibles formativos de  
25 película, en proporciones aproximadamente hasta un 10% por peso, basa-  
do en el peso total de los constituyentes formativos de la película, -  
en la composición.

30 Algunos ejemplos de tales materiales aditivos, formativos  
de película, son el nitrato de celulosa, otros ésteres de celulosa, -  
resinas de alquida y polímeros de los ésteres alquílicos de cadena cor



3: 5732

ta de ácidos acrílico y metacrílico, distintos del polimetil-metacrilato. Obviamente, lo más conveniente es incorporar los materiales aditivos en forma de soluciones.

5 Aunque los Ejemplos citan la horneada, como una etapa en la preparación de revestimientos, con los productos de esta invención no es esencial dicha etapa. La horneada es, principalmente, un medio para acortar al mínimo el periodo de secado. Si se desea, los revestimientos pueden secarse al aire, bajo condiciones normales de temperatura y humedad atmosféricas, con buena ventilación. El secado con aire  
10 a una etapa que permita el manejo, requiere usualmente de 4 a 24 horas. La horneada a 66° -93° C. reduce, normalmente, el tiempo de secamiento a 30-60 minutos, mientras que la horneada a 121°-149° C. reduce el tiempo a 15-20 minutos.

15 Las composiciones de revestimiento de esta invención son - útiles para aplicar revestimientos decorativos y protectivos a artículos fabricados de materiales diversos, por ejemplo de madera, metal, - materiales cerámicos y otras sustancias orgánicas e inorgánicas. En muchos casos, por ejemplo al revestirse metal, puede ser deseable apli-car primero, al sub-estrato, una composición apropiada de capa de fondo.  
20 Una ventaja importante de los revestimientos resultantes es su excelente durabilidad a la intemperie, como lo evidencian la retención - de su lustre original y la resistencia a la desintegración de la pelí-cula, durante una exposición prolongada a los elementos.

25 Es evidente que pueden hacerse muchas realizaciones muy - distintas, de esta invención, sin alejarse del espíritu y alcance de - la misma; y, por consiguiente, no es la intención que quede limitada - sino de acuerdo con las adjuntas reivindicaciones.

- REIVINDICACIONES -

30 1. Un procedimiento para preparar una composición de revestimiento que comprende moler un polímero de metil-metacrilato de una -



305732

viscosidad relativa entre 1,117 y 1,196 inclusive, y un solvente para el mismo; siendo dicho polímero un miembro del grupo consistente en -

(1) los polímeros de metil-metacrilato directamente como se forman y  
(2) las fracciones de una viscosidad relativa de 1,117 a 1,196, retiradas de polímeros de metil-metacrilato cuya viscosidad relativa estaba fuera de la gama de 1,117 a 1,196.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el polímero de metil-metacrilato es un homopolímero.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el polímero de metil-metacrilato es un copolímero de metil-metacrilato y un material copolimerizable con el mismo; constituyendo el metil-metacrilato cuando menos un 95%, por peso, de dicho copolímero.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el polímero de metil-metacrilato es un copolímero de metil-metacrilato y un miembro del grupo consistente en el ácido acrílico, los ésteres alquílicos, de 1 a 4 átomos de carbono, de ácido acrílico, el ácido metacrílico, los ésteres alquílicos de 2 a 4 átomos de carbono de ácido metacrílico, el acetato de vinilo, el acrilonitrilo y el estireno; constituyendo el metil-metacrilato cuando menos un 95%, por peso, de dicho copolímero.

5. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el polímero de metil-metacrilato está presente en la cantidad de un 10% a un 50% por peso, basado en el total de dicho polímero y solvente.

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE REVESTIMIENTO".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de quince páginas mecanografiadas.

Madrid, 6 Noviembre 1.964

ALFONSO UNGRIA

P.º P.º