





27884

Esta invención se relaciona con un sistema de acabado y, más particularmente con artículos comprendiendo un sustrato provisto de una capa de fondo pigmentada y, en contacto adherente con la misma, una capa sobrepuesta, de revestimiento superior, de laca de metil-metacrilato. Esta invención también se relaciona con composiciones de revestido útiles en los artículos antes mencionados. Aunque esta invención va encaminada particularmente al revestido de sustratos metálicos, otros sustratos, por ejemplos los de madera y de vidrio, también pueden revestirse provechosamente con el sistema de acabado de esta invención.

Pueden aplicarse, a sustratos, lacas de metil-metacrilato, es decir, composiciones de revestido conteniendo solvente y polímeros de metil-metacrilato, como el constituyente principal de formación de la película, y secarse para formar películas o revestimientos dotados de características sobresalientes de durabilidad y retención de lustre. Desafortunadamente, dichos revestimientos no tienen propiedades adecuadas, de protección de metales ni de inhibición del óxido, para proteger artículos metálicos tales como carrocerías de automóvil de acero; por consiguiente, es necesario aplicar un revestimiento protector, a tales artículos, antes de aplicar una capa superior de laca de metil-metacrilato. Sin embargo, las capas de revestimiento superior, de metil-metacrilato, aplicadas sobre capas de fondo convencionales, como las usadas comúnmente debajo de esmaltes de resina alquídica, esmaltes de resina de amino-aldehído y lacas de nitrocelulosa, se agrietan y no se adhieren bien. Por lo tanto, los sistemas de acabado, consistentes en una capa de fondo convencional y una capa de revestimiento superior, de laca de metil-metacrilato, no son apropiados para usos tales como los acabados de automóviles.

Ahora se ha encontrado que con introducir un radical de glicidil-metacrilato aminado o amoniacado, cuando menos a un polímero

3 5884

10



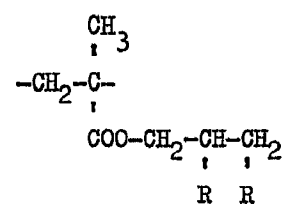
5

de metil-metacrilato, en una laca de metil-metacrilato, la laca puede adherirse firmemente a sustratos revestidos con composiciones convencionales de capa de fondo. Se ha encontrado, adicionalmente, que la introducción de dicho radical produce composiciones de revestido las cuales son útiles en los sistemas de acabado antes mencionados y las cuales se caracterizan por su durabilidad, lustre y equilibrio entre la termoplasticidad y la resistencia al agrietamiento.

10

El artículo de esta invención comprende un sustrato provisto de un revestimiento adherente de capas múltiples el cual comprende una capa de fondo pigmentada en contacto adherente con el sustrato, y una o más capas superiores y sobrepuestas de laca de metil-metacrilato, en contacto adherente con la capa de fondo, teniendo cada capa, del revestimiento superior, como el material esencial, formativo de película, cuando menos un polímero de metil-metacrilato, y conteniendo dicho un polímero, en la capa del revestimiento superior, inmediatamente adyacente a la capa de fondo, en la cadena del propio polímero, el radical de glicidil-metacrilato aminado o amoniacado:

15



20

donde un R es un grupo de hidroxilo o un anión de oxígeno y el otro R es el residuo de amina de amoníaco o una monoamina, estando el residuo ligado a través de amino-nitrógeno. El radical de glicidil-metacrilato aminado o amoniacado, a exclusión del residuo de amina, constituye aproximadamente del 0,2% al 20% del peso total de polímeros de metil-metacrilato en la capa, del revestido superior, que contiene el radical.

25

30

El término "polímero de metil-metacrilato", como se emplea en la presente, se refiere tanto a homopolímeros de metil-metacrilato



como a copolímeros de metil-metacrilato, con cantidades pequeñas (por ejemplo del orden del 2 al 25% por peso) de otro material copolimerizable con el mismo tal como el ácido acrílico; el ácido metacrílico; los ésteres metílico, etílico, propílico o butílico de ácido acrílico; los ésteres etílico, propílico o butílico de ácido metacrílico; el acetato de vinilo; el acrilonitrilo; y el estireno. Los polímeros preferidos son homopolímeros de metil-metacrilato y copolímeros del mismo conteniendo aproximadamente un 98% por peso de metil metacrilato y un 2% por peso de ácido metacrílico.

Los polímeros preferidos, de metil-metacrilato, incluyendo los que contienen el radical de glicidil-metacrilato amoniacado o aminado, tienen una viscosidad relativa aproximadamente de 1,117 a 1,196, correspondiente a un peso molecular aproximadamente de 55.000 a 105.000.

El método preferido para introducir el radical de glicidil-metacrilato amoniacado o aminado, a un polímero de metil-metacrilato, consiste en hacer reaccionar un copolímero de metil-metacrilato y glicidil-metacrilato, con amoníaco acuoso o bien anhidro, o con una o más monoaminas, o con una mezcla de amoníaco y una o más monoaminas. Alternativamente, un monómero de una estructura correspondiente a la fórmula citada arriba, puede copolimerizarse con metil-metacrilato, para obtener un polímero de metil-metacrilato conteniendo el radical de glicidil-metacrilato aminado o amoniacado. Los copolímeros de metil-metacrilato y glicidil-metacrilato pueden prepararse con copolimerizar aproximadamente de 80 a 99,8 y, preferentemente, de 97 a 99,6 partes por peso de metil-metacrilato, o de metil-metacrilato y cantidades pequeñas, por ejemplo de 2 a 25 partes por peso de uno de los monómeros copolimerizables antes mencionados, con un 0,2 a un 20% y, preferentemente, de un 0,4 a un 3%, de glicidil-metacrilato. Se emplea menos del 20% y preferentemente un 3% o menos, de glicidil-metacrilato, en un polímero da



3 5884

do de metacrilato, porque así es más fácil preparar polímeros esta-  
bles. Se prefieren copolímeros de metil-metacrilato y glicidil-meta-  
crilato. Si se emplean cantidades pequeñas de un tercer monómero copo-  
limerizable, el monómero no debe reaccionar con el grupo de glicidilo  
5 ni con el amoníaco o la monoamina que se emplee.

Entre las monoaminas ilustrativas, que pueden usarse para  
aminar el radical de glicidil-metacrilato, están incluidas aminas pri-  
marias tales como la amina de butilo terciario, la etanolamina, la -  
etilamina y la amina de octilo terciario; aminas secundarias como la  
10 dimetilamina, la dietanolamina y la metil-etil-amina; y aminas terci-  
arias como la dimetil-bencil-amina, la N-metil-morfolina, la dimetil-  
palmitil-amina y la trietanol-amina. Se prefieren el amoníaco y las -  
aminas primarias y secundarias alifáticas simples, como las alquil-  
alcanol-aminas de 1 a 4 carbonos, porque exhiben poca obstaculización  
15 estérica, reaccionando así rápidamente y por razón de la alta estabi-  
lidad de los productos hechos con los mismos. El amoníaco se prefiere  
particularmente porque reacciona rápidamente y porque es relativamen-  
te económico.

Se mezclan el amoníaco o la monoamina y el copolímero, ca-  
20 lentándose en seguida, preferentemente en un sistema cerrado bajo una  
presión aproximadamente de 1,4 a 7 kg./cm<sup>2</sup> hasta que la reacción, en-  
tre el amoníaco o la monoamina y los grupos epoxi, en el copolímero,  
haya avanzado substancialmente hasta quedar completa. Las condiciones  
específicas de la reacción varían según la cantidad y la reactividad  
25 del amoníaco o de la monoamina. Usualmente se calienta la mezcla de -  
reacción por un período de 2 a 30 horas, y preferentemente de 5 a 10  
horas, a una temperatura aproximadamente de 50° a 150° C. y preferen-  
temente de 85° a 100° C. Aunque se obtienen productos útiles cuando -  
se emplea menos que la cantidad equivalente de amoníaco o de monoami-  
30 na, se prefiere usar un exceso del mismo, en la mezcla reactiva, pues-



5 to que esto acelera la reacción y garantiza la reacción substancialmente de todos los grupos epoxi, en el copolímero. La estabilidad de los copolímeros que hayan reaccionado en forma incompleta puede mejorarse con agregar acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de amilo o ácido acético, a la mezcla de reacción. La cantidad de grupos epoxi sin reaccionar puede determinarse con agregar ácido clorhídrico a una porción de la mezcla reactiva y con re-titular la solución resultante en seguida, con nitrato de plata.

10 La reacción de aminación puede llevarse a cabo en solventes volátiles, por ejemplo en tolueno, xileno, metil-isobutil-cetona, alcohol butílico, alcohol amílico, alcohol isopropílico y otros hidrocarburos, éteres, cetonas y alcoholes alifáticos cicloalifáticos y aromáticos. Se prefieren solventes hidroxilados tales como los alcoholes, porque catalizan la reacción de aminación. También pueden agregarse pequeñas porciones de agua, a la mezcla solvente, para catalizar la reacción.

15 Los artículos de esta invención se preparan con revestir un sustrato primero con una composición convencional de capa de fondo o primera mano. No es crítica la composición específica usada para la capa de fondo, pudiendo usarse cualquiera de las composiciones convencionales para capas de fondo, de los tipos secables al aire o al horno. Un tipo preferido son las resinas alquídicas modificadas con aceite, tales como los ftalatos de pentaeritritol o glicerol modificados con aceite de soya, aceite de linaza o aceite de ricino deshidratado, conteniendo cantidades convencionales de pigmentos, modificadores y aditivos. Estas composiciones de resina alquídica, para la capa de fondo, tienen propiedades excelentes de protección de metales y de inhibición de óxido y un equilibrio general excelente de las propiedades de película. También pueden usarse composiciones, de capa de fondo, conteniendo resinas alquídicas modificadas con resinas de urea-

20

25

30



formaldehído y de melamina-formaldehído, o resinas de poliepóxido, o barnices de goma de éster modificada con aceite. Estas composiciones, de capa de fondo, se aplican por técnicas convencionales de revestido en estado fluido.

5                   En seguida el revestimiento superior, de laca de metil-metacrilato, se aplica sobre la capa de fondo. Sea que el revestimiento superior se aplique en forma de una o de varias capas, la capa inmediatamente adyacente a la capa de fondo tiene que contener cuando menos un polímero de metil-metacrilato que contenga, a base del peso total de los polímeros de metacrilato en la misma, de un 0,2% a un 20%  
10 y, preferentemente, de un 0,4% a un 3%, del antes citado radical de glicidil-metacrilato amoniacado o aminado, a exclusión de residuos de amina o de amoníaco.

15                   Un método preferido para aplicar el revestimiento superior consiste en aplicar, sobre la capa de fondo, con o sin cesar al horno una capa inferior que comprenda, como el material único, formativo de película, un polímero de metil-metacrilato conteniendo el radical de glicidil-metacrilato aminado o amoniacado. No es crítico el grueso de la capa inferior ya seca; típicamente se emplean capas inferiores de  
20 un grueso aproximadamente de 2,54 a 50,8 micrones, debajo de capas superiores de un grueso de 5,08 a 50,8 micrones. Si se emplean películas delgadas de la capa inferior mojada, es decir, películas que sean de un grueso aproximadamente de 7,6 a 12,7 micrones, una vez secas, la o las capas superiores de laca de metil-metacrilato pueden aplicarse casi inmediatamente, después de aplicada la capa inferior mojada.  
25 Si se aplican películas más gruesas, de la composición de capa inferior, sobre la capa de fondo, la capa inferior mojada debe dejarse reposar unos cuantos minutos antes de aplicarse el revestimiento superior o de acabado; sin embargo, no se requiere ningún secamiento al  
30 horno, ni otro secamiento prolongado, para la capa inferior, aplicada



de esta manera.

5 La composición de capa inferior puede contener plastifi-  
cadores, pigmentos y modificadores convencionales, tales como agen-  
tes dispersivos y agentes de control de flujo, y solventes. De los -  
plastificadores son ejemplos el bencil-butyl-ftalato, el dibutil-fta-  
lato, el fosfato trifenílico, el 2-etil-hexil-bencil-ftalato y el di-  
ciclohexil-ftalato. Pueden usarse, en proporciones convencionales, -  
pigmentos tales como óxidos, hidróxidos, cromatos, silicatos, sulfu-  
ros, sulfatos y carbonatos metálicos, y negros de humo colorantes or-  
gánicos y lacas de los mismos, y pigmentos metálicos en hojuelas.

10 Cuando el revestimiento superior se aplica como una sola  
capa, o bien cuando se aplican varias capas de la misma composición,  
como el revestimiento superior, el polímero de metil-metacrilato, con  
teniendo el radical de glicidil-metacrilato aminado o amoniacado pue-  
15 de usarse como el único material formativo de película; sin embargo,  
de preferencia se emplea este polímero de metil-metacrilato en combi-  
nación con otro polímero de metil-metacrilato que no contenga el radi-  
cal de glicidil-metacrilato aminado o amoniacado, y/o con una resina  
alquídica compatible y/o con acetato-butirato de celulosa. Tales compo-  
20 siciones son menos costosas y más convenientes de formular que las com-  
posiciones que comprenden el polímero de metil-metacrilato, conteni-  
do el radical de glicidil-metacrilato aminado o amoniacado, como el úni-  
co constituyente formativo de película. Adicionalmente las composicio-  
nes conteniendo una resina alquídica compatible y/o acetato-butirato -  
25 de celulosa, tienen un equilibrio superior de propiedades de resisten-  
cia al agrietamiento, de termoplasticidad y de lustre estando sin pu-  
lir. Pueden agregárseles, en cantidades pequeñas, otros materiales for-  
mativos de película que sean compatibles con, y que no reaccionen con,  
los materiales esenciales, formativos de película, en las composiciones  
30 de revestido superior. Entre tales materiales, formativos de película,



están incluidos por ejemplo la nitrocelulosa, el polietil-metacrilato, el polibutil-metacrilato, el acetato de polivinilo, el cloruro de polivinilo y el poliacrilonitrilo. Si el polímero de metil-metacrilato, conteniendo el radical de glicidil-metacrilato aminado o amoniacado, se emplea en una capa inferior separada, en el sistema de acabado de esta invención, es considerablemente mayor el margen de selección de dichos materiales optativos, formativos de película, para usarse - en las capas subsecuentes en el revestimiento superior.

Una composición preferida de revestido superior, para aplicarse directamente a sustratos dotados de una capa de fondo, consiste en 25 a 90 partes por peso de polímero no modificado de metil-metacrilato y de 10 a 75 partes por peso del polímero de metil-metacrilato conteniendo el radical de glicidil-metacrilato aminado o amoniacado. Preferentemente, se agregan a la composición, en cantidades convencionales, plastificadores, pigmentos y solventes como los usados con la capa inferior.

Otra composición preferida, para aplicarse directamente a sustratos dotados de una capa de fondo, comprende, esencialmente, 100 partes por peso de constituyentes formativos de película consistentes en hasta 35 y, preferentemente, de 10 a 25, partes por peso de acetato-butirato de celulosa, o hasta 50 y, preferentemente, de 30 a 40 partes por peso de una resina alquídica compatible, o una combinación de los mismos, junto con cuando menos 50 partes por peso del polímero de metil-metacrilato conteniendo el radical de glicidil-metacrilato - aminado o amoniacado, o mezclas del mismo con otros polímeros no modificados de metil-metacrilato.

El acetato-butirato de celulosa puede ser cualquiera de muy diversos materiales, de la clase para lacas, usados convencionalmente en el arte del revestido.

Puede usarse cualquier resina alquídica, modificada con -



5 ácido monocarboxílico, la cual sea compatible con los demás constitu-  
yentes formativos de película, en las lacas de metil-metacrilato de -  
revestimiento superior. Como se emplea en la presente, el término -  
"compatible" significa que la resina alquídica no reacciona con, ni -  
se separa de, los demás constituyentes, formativos de película, en la  
10 composición líquida y completamente formulada, de laca de metil-meta-  
cristalato, para revestimientos superiores. Las resinas alquídicas prefe-  
ridas tienen un número de ácido de 10 o menos y, preferentemente, de  
5 o menos, una longitud de aceite de 15 a 55 y preferentemente de 20  
a 35, y de un 1% a un 6%, y preferentemente de un 3% a un 5%, en hi-  
droxilo sin reaccionar.

15 La compatibilidad de las resinas alquídicas puede acrecen-  
tarse con combinar químicamente parte de los polímeros no modificados  
de metil-metacrilato, usados en las composiciones de revestimiento su-  
perior, con las resinas alquídicas antes que se formulen las composi-  
ciones. Esto puede hacerse convenientemente con usar una cantidad pe-  
queña, por ejemplo del 1% al 5%, y preferentemente del 2% al 4%, basa-  
do en el peso total de los reactivos, de un ácido no saturado, por -  
ejemplo de ácido maleico, itacónico, acrílico o, preferentemente, me-  
20 tacrílico, como parte de los componentes de ácido monocarboxílico o -  
de ácido policarboxílico, de la resina alquídica. Puede usarse una pe-  
queña cantidad de inhibidor de la polimerización del vinilo, por ejem-  
plo de hidroquinona o de nitrito de amilo terciario, para impedir la  
homopolimerización del ácido no saturado. Entonces la resina alquídi-  
ca, preparada como se ha descrito arriba, se calienta a presión atmos-  
25 férica o elevada, a una temperatura de 50° a 110° C., por un período -  
aproximadamente de 2 a 20 horas, con metil-metacrilato, o bien con me-  
til-metacrilato y una cantidad pequeña de los antes mencionados monó-  
meros copolimerizables, en presencia de un catalizador de radicales -  
30 libres. La mezcla resultante contiene una mixtura de polímero de metil-



metacrilato, resina alquídica modificada con ácido monocarboxílico y polímero de metil-metacrilato, que tiene la resina alquídica combinada químicamente con el mismo.

5

Los sistemas preferidos de acabado, de esta invención, - consisten en una capa de fondo pigmentada, en contacto adherente con un sustrato, preferentemente un sustrato metálico, y un revestimiento superior adherente de laca de metil-metacrilato en contacto adherente con la capa de fondo; sin embargo, será obvio, por ejemplo que pueden usarse varias capas de composiciones convencionales para - capas de fondo, debajo de varias capas del revestimiento superior de laca de metil-metacrilato. El requisito crítico es que la capa de revestimiento superior, o la capa intermedia o inferior, en contacto directo, con la capa de fondo, contenga cuando menos un polímero de metil-metacrilato conteniendo de un 0,2% a un 20% por peso del radical de glicidil-metacrilato aminado o amoniacado, a exclusión de residuos de amina, basado en el peso total de los polímeros de metil-metacrilato en dicha capa.

10

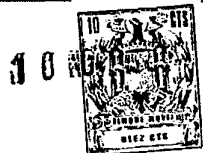
15

20

25

30

Los sistemas de acabado de esta invención hacen posible - adherir directamente revestimientos superiores durables y lustrosos, de laca de metil-metacrilato, a capas de fondo convencionales, protectores de metales e inhibidores de óxido, a las cuales de otro modo no se adhieren característicamente las lacas de metil-metacrilato. El - sistema también es muy flexible; por ejemplo, si el radical de glicidil-metacrilato amoniacado o aminado se introduce a un polímero de metil-metacrilato, en una capa inferior y separada, en el revestimiento superior, la capa inferior puede aplicarse en una mano delgada, sin - operaciones separadas de secado simple o al horno, pero aún así dará un producto con una adherencia excelente entre las capas. Además, dichos sistemas son relativamente insensibles a los solventes usados en la o las capas superiores del revestimiento de acabado; así, por ejem



5 plo, hasta un 75% por peso de adelgazador de alta ebullición, por ejemplo de acetato de monoetil-éter de etilen-glicol, puede usarse en la o las capas subsecuentes de laca de metil-metacrilato, sin ningún efecto perjudicial sobre la adherencia entre las capas, ni sobre la adherencia entre el metal y el revestimiento, del producto resultante.

Los siguientes Ejemplos están destinados a ilustrar la invención y no a limitarla en forma alguna. Las partes son por peso a menos que se especifique otra cosa.

10 Los Ejemplos I al IV ilustran la realización de esta invención en la cual un polímero de metil-metacrilato, conteniendo el radical de glicidil-metacrilato aminado o amoniacado, se emplea en una capa inferior separada, en el revestimiento superior de un sistema de acabado.

EJEMPLO I

15 Preparación de la Composición de Capa Inferior

Los siguientes materiales se cargaron a un autoclave y se calentaron por 6 horas a 90° C.:

	<u>Partes</u>
Metil-metacrilato	97,8
20 Glicidil-metacrilato	2,2
Alcohol isopropílico	55,0
Tolueno	45,0
Peróxido de benzofilo - iniciador	<u>0,7</u>
	200,7

25 El polímero resultante, de metil-metacrilato, conteniendo una porción de glicidil-metacrilato, tenía una viscosidad relativa aproximadamente de 1,14, como se determinó por la prueba A.S.T.M.-D-445-46T.

30 La solución de polímero, descrita arriba, se diluyó a un 30% en sólidos con 74 partes de alcohol isopropílico y 61 partes de to



5 lueno. En seguida se agregaron aproximadamente 1,2 partes de amoníaco anhidro a 200 partes de la solución de polímero diluída y la mezcla se mantuvo aproximadamente a 90° C. por 400 minutos. La cantidad de amoníaco usada era diez veces la requerida teóricamente para reaccionar con todos los grupos epoxi libres. El polímero resultante de metil-metacrilato, conteniendo el radical de glicidil-metacrilato - amoniacado, no contenía substancialmente ningunos grupos epoxi sin reaccionar.

10 Se preparó una base de molienda con moler 39,2 partes de la solución de polímero, acabada de describir, con 42,6 partes de xileno, 14,7 partes de pigmento de dióxido de titanio y 3,5 partes de bentonita dimetil-dioctadecil-amónica ("Bentone"34, un producto de la National Lead Co.), hasta obtenerse una dispersión uniforme. Finalmente se completó la laca, para la capa inferior, con mezclar 100 partes  
15 de la base molida con 117 partes de la solución de polímero antes mencionada y 19,7 partes de plastificador de bencil-butyl-ftalato.

Preparación de Laca de Metil-metacrilato

20 Se preparó una laca de metil-metacrilato con moler conjuntamente los siguientes materiales, en un molino para pintura, hasta formarse una dispersión uniforme y pareja.

	<u>Partes</u>
Copolímero de 98 partes de metil-metacrilato y 2 partes de ácido metacrílico	7,3
Homopolímero de metil-metacrilato	13,2
25 Bencil-butyl-ftalato	8,4
Bentonita dimetil-dioctadecil-amónica	1,8
Pigmento de dióxido de titanio	14,3
Azul de ftalocianina	0,1
Tolueno	30,2
30 Xileno	14,9
Acetona	9,8
	<u>100,0</u>

10 NOV 1954

- 14 -

El copolímero y el homopolímero de metil-metacrilato tenían viscosidades relativas aproximadamente de 1.130 y de 1.143, respectivamente.

#### Preparación del Artículo Revestido

5 Se aplicó a paneles de acero, tratados con un inhibidor de óxido convencional ("Bonderite", un producto de la Parker Rust-Proof Co.) una capa de fondo de una composición convencional conteniendo 100 partes de una resina de ftalato de glicerol modificada con un 52% de -  
10 aceite de soya, como el material formativo de película, y pigmento con sistente en 39 partes de carbonato de calcio, 9 partes de negro de humo y 5 partes de cromato de zinc. La capa de fondo se secó al horno - por 25 minutos a 200° C., para obtener un revestimiento de 12,7 micrones de grueso.

15 La composición para la capa inferior o intermedia, descrita en este Ejemplo, se diluyó aproximadamente al 20% en sólidos con una mezcla solvente de monbacetato de glicol, acetona, alcohol isopropílico, xileno y butanol, en una proporción, por peso, aproximadamente de 3:6:4:6:1, y se roció sobre la capa de fondo, secada al horno, y -  
20 luego una capa de la laca de metil metacrilato, antes mencionada, se roció sobre la capa inferior. Finalmente el revestimiento entero se se c<sup>o</sup> al horno, a 93° C. por 30 minutos. El resultante sistema de acabado consistía en una capa de fondo de un grueso aproximadamente de 12,7 mi-  
25 cronos, en contacto adherente con el panel metálico y un revestimiento superior consistente en una capa inferior aproximadamente de 10,2 mi- cronos de grueso, en contacto adherente con la capa de fondo, y una ca- pa superior de laca de metil-metacrilato, aproximadamente de 51 micro- nes de grueso, en contacto adherente con la capa inferior.

#### Evaluación del Artículo Revestido

30 Se probó el panel revestido para determinar la adherencia de la capa de fondo al metal, y la adherencia entre las capas, con cor- tar dos marcas de 5,08 cm. de largo, en forma de una X, verticalmente a través del revestimiento hasta llegar al metal, oprimir firmemente -



5

una tira de cinta adhesiva de celofán, sensible a la presión, sobre la X, y luego tirar de la cinta adhesiva para quitarla, empleándose una fuerza aproximadamente tangencial a la superficie revestida. Al llevarse a cabo la prueba de cinta con los paneles revestidos de este Ejemplo, no se levantó ninguno de los revestimientos, con la cinta. - Cuando se realizó la misma prueba con paneles que tenían las mismas - capas, secadas al horno, de fondo y de revestimiento superior, desfri- tas en este Ejemplo, pero sin ninguna capa inferior, se levantó, de - la capa de fondo, casi todo el revestimiento superior debajo de la - cinta.

10

Cuando se raspó, con la punta de una hoja de duchillo, la superficie del artículo revestido, no se desprendió en hojuelas nada del revestimiento superior. Aun cuando se cortó el sistema de acabado hasta llegar al metal, las capas individuales del revestimiento de ca- pas múltiples no se separaron. Además, el sistema de acabado de este Ejemplo exhibió una resistencia excelente a la corrosión (rociadura - salina), propiedades excelentes de durabilidad y de lustre, y una re- sistencia excelente al avejigamiento después de una inmersión prolonga- da en agua.

15

20

La capa de fondo, usada en este Ejemplo, es ilustrativa - de las composiciones convencionales, de capa de fondo, que pueden - usarse en el sistema de acabado de esta invención. Otra composición - convencional, de capa de fondo, que puede substituirse en lugar de la composición de capa de fondo, usada en este Ejemplo y en los siguien- tes Ejemplos, contiene 80 partes de resina alquídica modificada con - aceite de ricino deshidratado, 10 partes de resina de urea-formaldehí- do butilada, 10 partes de resina de poliéter epoxihidroxi esterifica- da, por ejemplo el producto de la reacción de epiclorhidrina y bis (4- hidroxifenilo)-2,2-propano, modificado con aceite de ricino deshidra- tado, vendido por la Devoe y Reynolds Co., Inc., bajo la marca indus-

25

30



trial "Epi-tex" E360, pigmento consistente en 100 partes de óxido férrico, 160 partes de silicato de aluminio y 55 partes de sílice, y solvente consistente en 105 partes de hidrocarburo aromático hirviente entre 165° y 175° C., y 65 partes de xileno y 5 partes de metanol.

5

#### EJEMPLO II

Noventa y cinco partes de metil-metacrilato y 5 partes de glicidil-metacrilato se polimerizaron como se ha descrito en el Ejemplo I, rindiendo un polímero de metil-metacrilato de una viscosidad relativa aproximadamente de 1,15. Unas 125 partes de una solución de este polímero al 40%, en una mezcla de tolueno y acetona en una proporción por peso de 70/30, se mezclaron con 30 partes de butanol y 1,04 partes de una solución acuosa de amoníaco al 28%, siendo ésta aproximadamente la cantidad de amoníaco requerida para reaccionar con substancialmente todos los grupos epoxi en el copolímero. La mezcla resultante se calentó por 17 horas a 51° C. y luego se diluyó y se aplicó a flujo a paneles de acero, dotados de una capa de fondo, que se revistieron con laca de metil-metacrilato y se secaron al horno como se ha descrito en el Ejemplo I. El producto resultante tenía propiedades comparables con las de los paneles, dotados de una capa inferior del Ejemplo anterior.

10

15

20

#### EJEMPLO III

Se preparó una composición de revestido, de capa inferior, similar a la descrita en el Ejemplo II, excepto que se usaron 3,1 partes de una solución acuosa al 25% de dimetil-amina en lugar de amoníaco. Una porción del producto resultante, que no contenía substancialmente ningunos grupos epoxi sin reaccionar, se formuló en seguida como una laca pigmentada para capa inferior. Ambas composiciones de capa inferior, respectivamente pigmentada y sin pigmentar, se diluyeron a un contenido en sólidos entre un 10 y un 20% y se aplicaron a paneles de acero, provistos de una capa de fondo. Finalmente se aplicó una

25

30



capa superior, de laca de metil-metacrilato, a los paneles y se secó al horno como se ha descrito en el Ejemplo I. Las capas inferiores ya secas variaron, en grueso, de 2,54 a 12,7 micrones.

5 Todos los sistemas de acabado, incluso los que comprendían capas inferiores, tanto pigmentadas como sin pigmentar, tenían una adherencia excelente, del metal a la capa de fondo, y una adherencia excelente entre las capas. No exhibieron nada de avejigamiento después de haber estado sumergidos en agua a 38° C., por 168 horas.

#### EJEMPLO IV

10 Se preparó un polímero, de una viscosidad relativa aproximadamente de 1,16, con 85 partes de metil-metacrilato y 15 partes de glicidil-metacrilato, por un procedimiento similar al mostrado en el Ejemplo I. Se preparó un polímero de metil-metacrilato, conteniendo radicales de glicidil-metacrilato aminados, con calentar 125 partes de una solución del polímero al 40% en una mezcla de acetona y tolueno con 35 partes de acetato de butilo, 40 partes de metil-etilcetona y 1,78 partes de N,N'-dimetil-bencil-amina, aproximadamente a 87° C. por 16 horas. La composición resultante, de capa inferior, se aplicó a flujo a un panel de acero dotado de una capa de fondo y luego se aplicó sobre la misma una capa superior de laca de metil-metacrilato. El producto resultante exhibió una adherencia muy buena, entre las capas.

25 Los siguientes Ejemplos ilustran la realización de esta invención en la cual un polímero de metil-metacrilato, conteniendo el radical de glicidil-metacrilato amoniacado o aminado, se emplea en una laca de metil-metacrilato que se aplica en forma de un revestimiento superior, de una sola capa, en los sistemas de acabado de esta invención.

#### EJEMPLO V

30 Se preparó una solución en una mezcla de solventes similar

10 NOV 1958

335884



5 a la descrita en los Ejemplos anteriores, conteniendo 75 partes de un homopolímero de metil-metacrilato, de una viscosidad relativa aproximadamente de 1,15, y 25 partes de polímero de metil-metacrilato conteniendo el radical de glicidil-metacrilato amoniacado, usado en el

10 Ejemplo I, aproximadamente 40 partes de butil-bencil-ftalato y 4 partes de bentonita dimetil-dioctadecil-amónica. La laca de metil-metacrilato resultante se aplicó a paneles de acero revestidos con una capa de fondo convencional, de resina alquídica, como se ha descrito en el Ejemplo I. El sistema resultante de acabado se secó al horno a 93° C. por unos 20 minutos, rindiendo un artículo consistente en un substrato metálico, una capa de fondo pigmentada y un revestimiento superior adherente y transparente, de una sola capa de laca de metil-metacrilato, aproximadamente de 51 micrones de grueso.

15 Se evaluó el artículo, descrito arriba, mediante las pruebas de cinta y de cuchillo, descritas en lo que antecede. En la prueba de cinta, no se quitó nada del revestimiento superior, con la cinta. Al llevarse a cabo la misma prueba con paneles que llevaban la misma capa de fondo, secada al horno, y un revestimiento superior que

20 no contenía el polímero de metil-metacrilato, conteniendo el radical de glicidil-metacrilato amoniacado, se desprendió casi todo el revestimiento superior, debajo de la cinta. En la prueba de cuchillo, las capas individuales del revestimiento no se separaron, indicando esto una adherencia excelente entre las capas.

EJEMPLO VI

25 Se preparó una laca de metil-metacrilato con moler conjuntamente los siguientes materiales, para formar una dispersión uniforme:

---

-

-

---

30



		<u>Partes</u>
	Polímero de metil-metacrilato conteniendo un radical de glicidil-metacrilato amoniacado (solución al 30% del Ejemplo I)	73,3
5	Homopolímero de metil-metacrilato (solución al 40% en solvente de tolueno:acetona al 70:30)	122,5
	Bencil-butil-ftalato	29,0
	Nitrocelulosa de la clase para laca	3,0
	Pigmento azul de ftalocianina	0,1
10	Pigmento de aluminio en hojuelas (pasta de un 65% en sólidos)	2,8
	Solvente	<u>137,2</u>
		367,9

Esta laca de metil-metacrilato se adelgazó, se roció directamente sobre carrocerías de automóvil, dotadas de una capa de fondo, y se secó al horno por 30 minutos a 93° C. El revestimiento superior exhibía una adherencia excelente a la capa de fondo mientras que era pobre la adherencia exhibida por una composición análoga, que contenía una cantidad adicional de homopolímero de metil-metacrilato sin modificar, en lugar del polímero de metil-metacrilato conteniendo el radical de glicidil-metacrilato amoniacado.

EJEMPLO VII

Se preparó un polímero de metil-metacrilato de una viscosidad relativa entre 1,117 y 1,196, con calentar los siguientes ingredientes, a presión autógena, en una atmósfera de nitrógeno por 16 horas:

		<u>Partes</u>
25	Metil-metacrilato	92,8
	Lauril-metacrilato	5,0
	Glicidil-metacrilato	2,2
	Peróxido de benzoflo	0,7
30	Tolueno	105,0
	Alcohol isopropílico	<u>45,0</u>
		250,7



5 La mezcla reactiva resultante se diluyó al 30% en sólidos con alcohol isopropílico. En seguida se pasaron 4,2 partes de amoníaco anhidro, a burbujeo, dentro de la mezcla reactiva, a la temperatura ambiente, y luego se selló el recipiente de reacción y se continuó la reacción a 85° C. por 7-1/2 horas.

10 Se preparó una laca de metil-metacrilato con mixturar 75 partes de la solución polimérica, describe arriba con 25 partes de una solución al 40% de un homopolímero de metil-metacrilato de una viscosidad relativa aproximadamente de 1,14 y 25 partes de una solución al 40% en tolueno, de una resina alquídica de ftalato de glicerilo, modificada con aceite de coco. La resina alquídica tenía una longitud de aceite de 39, aproximadamente un 1,5% en hidroxilo sin reaccionar, un número de ácido aproximadamente de 3 y una viscosidad Gardner-Holdt de F. Cuando se aplicó la composición de revestido resultante, a un panel de acero dotado de una capa de fondo, secándose en seguida al horno, exhibió una adherencia superior. Además, el sistema de este Ejemplo se caracteriza por su lustre estando sin pulir, y por su equilibrio entre la termoplasticidad y la resistencia al agrietamiento. Se midió la resistencia al agrietamiento con colocar una gota de metil-etil-cetona sobre el revestimiento superior, mantenido a 15,6° C. y a una humedad relativa del 40%. No aparecieron ningunas grietas finas en el acabado. Normalmente hay que agregar un material como la bentonita dimetil-dioctadecil-amónica, a las composiciones de metil-metacrilato, para impedir dicho agrietamiento; sin embargo, el uso de materiales tales hace necesario pulir los revestimientos, para que queden lustrosos. Con el sistema de este Ejemplo, era alto el lustre sin pulimento.

EJEMPLO VIII

30 Se preparó una laca de metil-metacrilato de la siguiente composición:



	<u>Partes</u>
5	Polímero de metil-metacrilato conteniendo un radical de glicidil-metacrilato amoniacado (igual al del Ejemplo I) 6,3
	Homopolímero de metil-metacrilato (viscosidad relativa aproximadamente 1,14) 11,5
	Acetato-butirato de celulosa (viscosidad de medio segundo) 7,7
	Bencil-butiril-ftalato 15,4
	Solvente <u>59,1</u>
	100,0

10 La laca de metil-metacrilato, descrita arriba, se aplicó a un panel de acero al cual se había aplicado una capa de fondo de una composición convencional de resina alquídica pigmentada y luego se secó al horno por unas 2 horas a 93° C. El sistema resultante, de acabado, tenía propiedades excelentes de adherencia, de resistencia -

15 al agrietamiento y de lustre.

El siguiente Ejemplo ilustra la manera en que pueden combinarse resinas alquídicas químicamente, con parte del polímero de metil-metacrilato, usado en los revestimientos superiores, en los sistemas de acabado de esta invención.

20 EJEMPLO IX

Se preparó una resina alquídica consistente, nominalmente en un 19% de aceite de coco, un 64,4% de ftalato de etilen-glicol, un 10,3% de adipato de etilen-glicol y un 3,2% de dimetacrilato de etilen-glicol. La resina tenía una longitud de aceite aproximadamente de 22 y un número de ácido de 1,5 y contenía alrededor del 3,3% en hidroxilo -

25 sin reaccionar. Cuatrocientas partes de una solución de resina alquídica al 75% en tolueno, 200 partes de metil-metacrilato, 425 partes de tolueno, 225 partes de acetona y 1,49 partes de peróxido de benzoílo, se calentaron conjuntamente a presión autógena, aproximadamente a 85°C.

30 por 16 horas. La mezcla reactiva resultante contenía una mezcla de re-



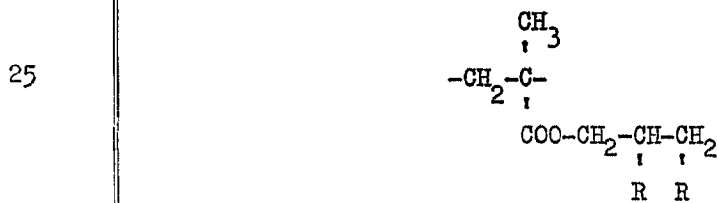
sina alquídica libre, polímero de metil-metacrilato combinado químicamente con resina alquídica, y polímero de metil-metacrilato libre, en la cual la proporción de resina alquídica, a metil-metacrilato polimerizado, era aproximadamente de 60/40.

5                   Doscientas partes de la mezcla reactiva, preparada de la manera antes descrita, se mezclaron con 100 partes de una solución al 30%, del polímero de metil-metacrilato conteniendo el radical de glicidil-metacrilato amoniacado, descrito en el Ejemplo I. La laca de metil-metacrilato resultante dió resultados excelentes y comparables, -  
10 al usarse en sistemas de acabado, como se ha descrito en el Ejemplo - VIII.

En resúmen, la Patente de Introducción que se solicita, -  
recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

15                   1. Un procedimiento para preparar una composición de re-vestido, el cual comprende mezclar un solvente orgánico y, como los - materiales esenciales, formativos de película, al menos 50 partes por peso de por lo menos un polímero de metil-metacrilato, hasta 50 par--  
20 tes por peso de una resina alquídica compatible, modificada con ácido monocarboxílico, y hasta 35 partes por peso de acetato-butirato de ce- lulosa, para un total de 100 partes por peso de materiales formativos de película; conteniendo al menos un polímero de metil-metacrilato, - en la cadena de polímero, el radical:



donde un R es un grupo de hidroxilo o un anión de oxígeno y el otro R es un residuo de amina de amoníaco o una monoamina, estando dicho re-  
30 siduo ligado a través de amino-nitrógeno; constituyendo dicho radical,

3 5384

a exclusión de dicho residuo de amina, aproximadamente de un 0,2% a un 20% del peso total de polímero de metil-metacrilato.

5

2. Un procedimiento para preparar una composición de revestido, según la reivindicación 1 en el cual los materiales esenciales, formativos de película, son al menos dos polímeros de metil-metacrilato, de los cuales uno contiene dicho radical.

10

3. Un procedimiento para preparar una composición de revestido según las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual el material esencial formativo de película está constituido por aproximadamente de 10 a 25 partes por peso de acetato-butirato de celulosa.

15

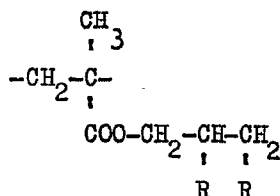
4. Un procedimiento para preparar una composición de revestido según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en el cual, como un material esencial formativo de película, se emplea aproximadamente de 30 a 40 partes por peso de dicha resina alquídica compatible, modificada con ácido monocarboxílico.

20

5. Un procedimiento para preparar una composición de revestido según las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, en el cual dicho radical, a exclusión de residuo de amina, constituye aproximadamente del 0,4% al 3% del peso total de polímero de metil-metacrilato.

25

6. Un procedimiento para preparar una composición de revestido según las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 ó 5, en el cual se emplea, como un constituyente esencial, formativo de película, cuando menos un polímero de metil-metacrilato conteniendo, en la cadena de polímero, el radical:



donde un R es un grupo de hidroxilo y el segundo R es -NH<sub>2</sub>.

30

7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha -



- 24 -

3 5884

de recaer la Patente de Introducción que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE REVESTIDO".

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

Madrid, 10 Noviembre 1.964

ALFONSO UNGRIA

P.P.

*Handwritten signature or initials, possibly 'A. U.' or similar.*

10

15

20

25

30