

28



No. 331.050

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

Residencia: Wilmington, Delaware 19898, EE. UU.

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE
UNA COMPOSICION PARA REVESTIMIENTO".

Prioridad: de la solicitud de patente estadouni-
dense No. 491.815 del 30 de Septiem--
bre 1.965.



1 Este invento se refiere a una composición original
polimérica para revestimiento de sustratos metálicos
que es particularmente útil en la reparación de sustra-
tos metálicos pintados y, más particularmente, este in-
5 vento se refiere a una composición polimérica pigmentada
para revestimiento, útil principalmente en el repintado
de los esmaltes termoendurecibles en automóviles y en
particular en el repintado de esmaltes acrílicos.

 Antes de esta invención, era extremadamente difí-
10 cil y costoso reparar los revestimientos de esmalte ter-
moendurecible sobre sustratos metálicos, utilizados en
diversos automóviles fabricados actualmente. Anteriormen-
te, la reparación de estos revestimientos de esmalte re-
quería lijar la capa de esmalte y aplicar a continuación
15 una capa de imprimación y/o una capa de emplaste antes
de aplicar una capa de reparación de esmalte o laca. Ade-
más, para obtener una reparación inadvertible, general-
mente había que repintar todo el panel. Otro método de
reparación de esmaltes termoendurecibles consistía en
20 emplear una laca a base de nitrocelulosa que se adhería
tenazmente al sustrato de esmalte lijado sin utilizar
una capa de imprimación o de emplaste, pero la capa de
reparación nitrocelulósica se deterioraba bastante rápi-
damente a la intemperie lo que hacía visible la zona re-
25 parada al cabo de sólo unos pocos meses de exposición.



1 donde R¹ es hidrógeno, bencilo o un radical al
 quilo C₁ a C₅, R² y R³ están seleccionados in-
 dividualmente entre el grupo formado por hidró-
 geno, bencilo, arilo o un radical alquilo C₁ a
 5 C₅ y R⁴ es hidrógeno o un radical C₁ a C₅;

(b) del 60 al 10 % en peso, sobre el peso de la mezcla
 polimérica, de Interpolímero B que está constituí-
 do por

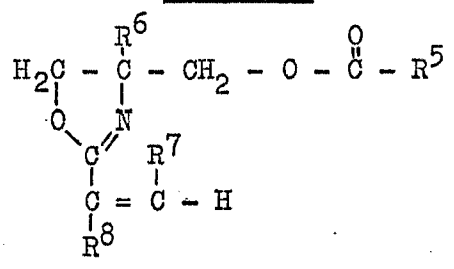
10 (1) del 30 al 70 % en peso, sobre el peso de In-
 terpolímero B, de unidades metacrilato de me-
 tilo,

(2) menos del 35 % en peso aproximadamente de uni-
 dades éster de un ácido carboxílico α,β -in-
 saturado y un alcohol monohídrico alifático
 15 saturado C₂ a C₁₂,

(3) menos del 10 % en peso aproximadamente de uni-
 dades acrilonitrilo y

(4) del 15 al 35 % en peso de unidades de un com-
 puesto que tiene la siguiente fórmula estruc-
 20 tural:

FORMULA 2



25

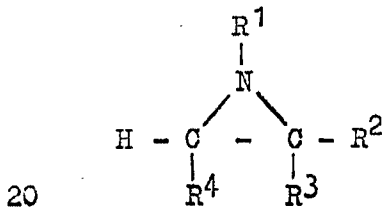


1 éster de un ácido carboxílico α, β -insatura-
do y un alcohol monohídrico alifático satura-
do C_2 a C_{12} , de preferencia ésteres del ácido
acrílico y del ácido metacrílico, siendo el
5 éster particularmente preferido el acrilato de
etilo (AE),

(3) del 1,5 al 15 % en peso de un ácido carboxíli-
co α, β -insaturado tal como ácido metacríli-
co, ácido acrílico, ácido crotónico y simila-
res, siendo el componente preferido el ácido
10 metacrílico.

El polímero carboxílico se hace reaccionar des-
pués con un derivado de aziridina, al que con frecuen-
cia nos referiremos como alquilenimina, de la siguiente
15 fórmula estructural:

FORMULA 3



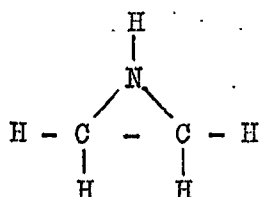
donde R^1, R^2, R^3 y
 R^4 son los definidos
en la Fórmula 1.

La etilenimina (Fórmula 4) y la 1,2-propilenimina (Fór-
mula 5), mostradas a continuación, son aziridinas parti-
cularmente preferidas, útiles en esta invención debido
a su precio relativamente bajo y a su abundancia y tam-
25 bién a que contribuyen a proporcionar un producto final

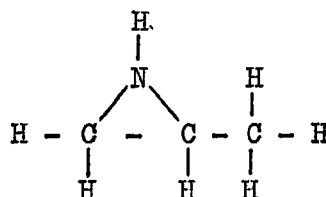


1 con excelentes propiedades adhesivas.

FORMULA 4



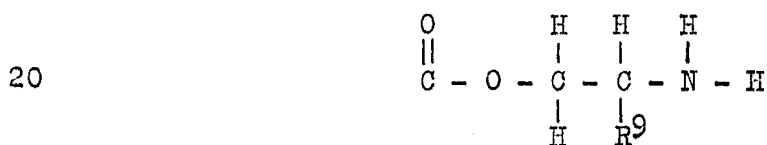
FORMULA 5



La alquilenimina reacciona con el grupo ácido de la ca-
dena polimérica para formar radicales aminoéster mono-
valentes colgantes como se ha mostrado previamente en
10 la Fórmula 1.

Preferiblemente, el Interpolímero A está constituí-
do por aproximadamente del 78 al 82 % en peso de MAM,
del 12 al 14 % en peso de AE y del 5 al 8 % en peso de
radicales aminoéster monovalentes unidos a la espina
15 dorsal polimérica que son los productos de reacción de
los grupos carboxilo del ácido metacrílico y propilen-
imina o etilenimina y tienen la fórmula:

FORMULA 6



donde R⁹ es hidrógeno o metilo.

Una composición particularmente preferida del In-
terpolímero A consiste en aproximadamente el 80 % en
25 peso de MAM, 13 % en peso de AE y 7 % en peso del amino-



1 éster del ácido metacrílico y propilenimina.

La polimerización de los monómeros para formar el polímero carboxílico se lleva a cabo mezclando los monómeros con disolventes adecuados, tales como acetato de etilo, alcohol isopropílico, tolueno, alcohol butílico, y similares. A continuación se añade a la mezcla un catalizador de la polimerización, tal como peróxido de butilo terciario, hiperóxido de cumeno, peróxido de benzofilo y azobisisobutironitrilo. La cantidad de catalizador utilizada es aproximadamente del 0,1 al 2 % en peso de los monómeros presentes. La mezcla de reacción se calienta a reflujo después hasta que la polimerización es completa, lo que puede comprobarse mediante la determinación del contenido en sólidos poliméricos.

15 El polímero carboxílico se hace reaccionar a continuación con una alquilenimina. En una reacción de iminación típica, la alquilenimina se mezcla con el polímero carboxílico en una vasija de reacción a la presión atmosférica. Preferiblemente, la cantidad de alquilenimina añadida al polímero carboxílico se encuentra en exceso, aproximadamente en un 25 %, sobre la cantidad molar total de alquilenimina necesaria para esterificar a grupos aminoéster todos los grupos carboxílicos colgantes del polímero. La mezcla se agita y se hace reaccionar a unos 25 35-90°C hasta que la reacción es completa (es decir, des



1 de media hora aproximadamente a las temperaturas más altas hasta unas 12 horas a las temperaturas más bajas). Finalmente, el producto de reacción se enfría a la temperatura ambiente. El límite superior de temperatura de
5 la reacción de iminación está determinado en gran parte por los disolventes utilizados en el sistema y la temperatura de vaporización de la imina. Toda la reacción puede llevarse a cabo a la temperatura ambiente, pero es mucho mejor calentar porque se acorta el período de reacción.
10 ción.

INTERPOLIMERO B

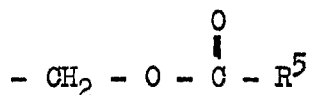
El Interpolímero B se prepara por los métodos habituales de polimerización en solución de unidades monómeras de aproximadamente

- 15 (1) del 30 al 70 % en peso de metacrilato de metilo (MAM),
- (2) menos del 35 % en peso aproximadamente de un éster de un ácido carboxílico α, β -insaturado y un alcohol monohídrico saturado C_2 a C_{12} , de preferencia ésteres de los ácidos acrílicos y metacrílico, siendo preferido el acrilato de etilo (AE),
- 20 (3) menos del 10 % en peso aproximadamente de acrilonitrilo (AN) y
- 25 (4) del 15 al 35 % en peso de un compuesto como el



1 definido previamente en la Fórmula estructu-
 ral 2.

 En su forma preferida, el Interpolímero B consta
del 53 al 57 % en peso aproximadamente de MAM, del
5 13 al 17 % de AE, del 3 al 7 % de AN y del 23 al 27 %
de un producto de reacción de 1 mol de tri-(hidroxime-
til)-aminometano y 3 moles de ácido graso del tall-oil,
que a continuación reacciona con formaldehído. Este
compuesto se vende actualmente con el nombre comercial
10 de "Chemacoil TA 100". En la Fórmula estructural 2 re-
lativa al producto de reacción mencionado, R⁵ es el
grupo hidrocarbonado del ácido graso del tall-oil, R⁸
es el grupo hidrocarbonado de un ácido graso del tall-
oil menos el grupo -CH₂-, que es adyacente al grupo
15 carboxilo del ácido, R⁶ es



y R⁷ es H.

 En lugar del componente (4) definido por la Fórmu-
20 la 2, puede emplearse una amplia variedad de productos de
aldehídos y esteramidas de compuestos hidroxilados o mez-
clados con los compuestos de Fórmula 2. Estos productos
de reacción que son semejantes al compuesto de Fórmula 2
se preparan siguiendo el método descrito en la patente
25 estadounidense 2.559.440 presentada el 3 de Julio de 1951,



1 que se incorpora aquí por referencia.

En ambos Interpolímeros A y B, el total o parte del componente (2) puede sustituirse por hasta el 15 % en peso de unidades de estireno sin influir adversamente sobre las propiedades de la composición para revestimiento.

A partir de los Interpolímeros A y B se formula una composición para revestimiento mezclando adecuadamente estos componentes para obtener las propiedades deseadas de la película.. Sobre esta mezcla polimérica se añade después el pigmento y a continuación puede diluirse con disolventes para formar una laca.

La composición para revestimiento de esta invención se pigmenta preferiblemente hasta una concentración en volumen de pigmento del 1 al 50 % aproximadamente y de preferencia del 1 al 20 %. El término "Concentración en volumen de pigmento" es la relación, expresada en porcentaje, entre el volumen de pigmento y el volumen total del contenido en productos no volátiles de la composición para revestimiento, incluidos los productos orgánicos formadores de película y el pigmento.

Puede emplearse una amplia variedad de pigmentos, siendo la única condición que el pigmento utilizado no reaccione con el polímero formador de película. A con-



1 tinuación damos algunos tipos de pigmentos útiles: sí-
licato magnésico, óxido de cinc, baritas, sílice, cinc
en polvo, aluminio, (hojas finamente divididas y polvo),
dióxido de titanio, wolastonita, negro de humo, rojo mo-
5 nastral, azul monastral, azul de índigo, amarillo de
cromo, verde monastral, bronce de cobre, oro verde, óxi-
dos de hierro y similares.

Los siguientes disolventes o mezclas de los mis-
mos son útiles para preparar una laca a partir de un po-
límero pigmentado formador de película de esta invención:
acetona, metiletilcetona, alcohol amílico, acetato de
"Cellosolve", acetato de etilo (desnaturalizado), alco-
hol etílico (desnaturalizado), isopropanol, dicloruro
de etileno, lactato de butilo, diacetona alcohol, di-iso-
15 butilcetona, ciclohexanona, acetato de amilo, butil-"Ce-
llosolve", ciclohexanol, acetato de metilo, furfural,
nafta de petróleo, tolueno, ciclohexano, benceno, bence-
no sustituido, tolueno sustituido, hexano, un hidrocar-
buro del tipo de tolueno, hidrocarburos aromáticos, naf-
20 ta de petróleo de elevado punto de ebullición, xileno,
hidrocarburos del petróleo de gran poder disolvente,
éter dietílico, acetato de 2-metilpentilo, y butanol. Las la-
cas útiles contienen del 90 al 50 % en peso de disolven-
te orgánico y del 10 al 50 % en peso del polímero forma-
25 dor de película.



20

1 Un disolvente particularmente preferido está cons-
tituido por el 38 % en peso de una mezcla de hexano y
acetona, el 52 % en peso de una mezcla de alcohol iso-
propílico, xileno, tolueno y alcohol butílico y el 10 %
5 en peso de una mezcla de acetato de 2-metilpentilo y aceta-
to de "Cellosolve".

 La composición para revestimiento de esta inven-
ción se adhiere bastante bien a las superficies esmalta-
das pulimentadas o intemperizadas, pero preferiblemente
10 se pulimenta la superficie antes de aplicar el revesti-
miento. Si la composición para revestimiento ha de apli-
carse sobre un esmalte nuevo o sin intemperizar, el pu-
limento es esencial para obtener una buena adhesión. El
revestimiento puede aplicarse mediante técnicas de ato-
15 mizado a mano o electrostático, o mediante pintado por
inmersión o derrame. Después de aplicada, la composi-
ción puede ser secada al aire o cocida a 220°F. (104°C)
durante unos 20 a 30 minutos.

 Otra característica original de la composición pa-
20 ra revestimiento de esta invención es que después de ha-
ber expuesto el revestimiento seco a la luz ultravioleta,
por ejemplo luz solar, durante unas dos semanas, el
polímero reticula y se hace insoluble en los disolven-
tes utilizados para aplicar el revestimiento y también
25 se hace más resistente al agrietamiento causado por la



1 exposición a la intemperie. Antes de ser expuesta a la
luz ultravioleta, la composición actúa como una laca
corriente pero después de la exposición tiene las carac
terísticas de un esmalte. Esta y otras deseables carac
5 terísticas de la composición para revestimiento de esta
invención la hacen útil no solo para la reparación y re
pintado de esmaltes, particularmente de esmaltes acríli
cos, sino también como composición adecuada para la re
paración de todo tipo de sustratos metálicos revestidos,
10 tales como metales revestidos con lacas acrílicas, la
cas nitrocelulósicas, pinturas de alquido-melamina y si
milares. Además, la composición de esta invención puede
ser utilizada como capa superior principal sobre sustra
tos metálicos adecuadamente imprimados.

15 Los ejemplos ilustran la invención. Todas las can
tidades indicadas se dan en peso a menos que se indique
lo contrario.

Ejemplo 1

20 Se prepara una composición para revestimiento mez
clando dos Interpolímeros A y B de las siguientes compo
siciones:

Interpolímero A

25 Se prepara un polímero de metacrilato de metilo/
acrilato de etilo/ácido metacrílico con una relación en
peso de 80/13/7 y a continuación este polímero se trata

25 S



1 con 4,64 partes en peso, sobre el peso total de polímero, de propilenimina para formar grupos aminoéster colgantes en la espina dorsal polimérica.

Interpolímero B

5 Se prepara un polímero de metacrilato de metilo/ acrilato de etilo/acrilonitrilo/"Chemacoil TA-100" (descrito más adelante) con una relación en peso de 55/15/5/25.

PREPARACION DE INTERPOLIMERO A

MAM/AE/AMA - PROPILENIMINA

(80/13/7) (4,64)

Partes en peso

Porción 1

	Tolueno	1725,0
15	Alcohol isopropílico anhidro	1145,0
	Acetato de etilo	843,0

Porción 2

	Metacrilato de metilo monómero	2445,0
	Azobisisobutironitrilo	9,0
20	Acrilato de etilo monómero	397,0
	Acido metacrílico	214,0

Porción 3

	Azobisisobutironitrilo	9,0
	Acetato de etilo	30,0

25



1 un período de 2 horas a la vasija de reacción, mientras
se mantiene la temperatura de los ingredientes a unos
80°C. Después de añadir la Porción 2, la mezcla de reac-
ción se mantiene a esta temperatura durante unas 2 ho-
5 ras. A continuación se añade la Porción 3 con agitación
constante mientras se mantiene la temperatura de la mez-
cla de reacción a unos 80°C y después se mantiene la
mezcla a esta temperatura durante 1 hora aproximadamen-
te. Se añade lentamente la Porción 4 con agitación cons-
10 tante y después la Porción 5 mientras se mantiene la
temperatura de la mezcla de reacción a unos 70°C, hasta
que se alcanza una viscosidad Gardner Holt de Z_2-Z_4 . A
continuación se añade lentamente la Porción 6 con agita-
ción constante y después la Porción 7 y la mezcla de
15 reacción se mantiene a unos 77°C hasta que el índice de
acidez de la mezcla es aproximadamente 1 o menos. La
mezcla de reacción resultante, que tiene un contenido en
sólidos del 40 % aproximadamente se enfría a la tempera-
tura ambiente y se filtra para separar el coágulo forma-
do durante la reacción.
20

PREPARACION DE INTERPOLIMERO B

MAM/AE/AN/"CHEMACOIL" TA - 100

Partes en peso

Porción 1

25

Acetato de metilamilo

102,3



	<u>Partes en peso</u>
1	Xilol 152,00
	<u>Porción 2</u>
	Metacrilato de metilo monómero 224,80
5	"Chemacoil" TA-100 (producto de re-
	acción de 1 mol de tri-(hidroxi
	metil)-aminometano con 3 moles
	de ácido graso de tall-oil que
	reacciona a continuación con 1
10	mol de formaldehído utilizando
	el método de la patente estado-
	unidense nº 2.559.440, presenta-
	da el 3 de julio de 1951) 102,20
	Acetato de "Cellosolve" 74,10
15	Peróxido de dicumilo 4,10
	Acrilonitrilo 20,50
	Acrilato de etilo monómero 61,30
	Peróxido de di-terc-butilo 6,20
	<u>Porción 3</u>
20	Tolueno <u>74,10</u>
	Total 821,60

Las porciones de varios componentes se mezclan
previamente antes de su adición. Se carga la Porción 1
en una vasija de polimerización corriente provista de
25 agitador, termómetro, dispositivo para introducir los



1 reactivos y elementos de calefacción y refrigeración de
la mezcla de reacción y se calienta, agitando, hasta su
temperatura de reflujo que es aproximadamente de 132°C
a 135°C. La Porción 2 se mezcla previamente poco tiempo
5 antes de su adición puesto que no es estable y se añade
a una velocidad uniforme y continua a lo largo de un pe-
ríodo de 5 horas, con agitación constante, mientras se
mantiene una temperatura de reflujo de unos 132°C a 133°C.
Se mantiene la mezcla a su temperatura de reflujo hasta
10 que se consigue una conversión en sólidos poliméricos del
53,5 % aproximadamente y se obtiene una viscosidad cons-
tante Gardner Holt entre Z_2-Z_4 . A continuación la mezcla
se enfría a la temperatura ambiente y se añade la Por-
ción 3. La mezcla resultante que tiene un contenido en
15 sólidos del 40 % aproximadamente se filtra para separar
el coágulo formado durante la reacción.

Entonces se prepara una laca acrílica formando
una dispersión del pigmento, mezclando esta dispersión
con la mezcla de Polímeros A y B y diluyendo esta mez-
20 cla con disolventes hasta obtener una viscosidad adecua-
da para atomización.

25



1

DISPERSION DEL PIGMENTO DE FORMULA Y

Partes en peso

Solución de Interpolímero B (50 % en sólidos)	188
5 Pigmento dióxido de titanio	580
Acetona	77
Tolueno	129
Acetato de "Cellosolve"	<u>26</u>
Total	1000

10

Los ingredientes se mezclan previamente y se cargan en un molino de arena corriente, moliéndose hasta una finura de 0,3 mil (0,0076 mm) aproximadamente.

La laca acrílica se prepara mezclando los siguientes ingredientes:

15

Partes en peso

Dispersión de pigmento de Fórmula Y	344,7
Solución de Polímero A (40 % en sólidos)	323,5
Solución de Polímero B (50 % en sólidos)	146,8
Acetona	72,0
20 Hexano	<u>113,0</u>
Total	1000,0

25

Se aplica por atomización una capa de laca acrílica de aproximadamente 2 mil (0,051 mm) de espesor sobre cada uno de los siguientes grupos de paneles (15 paneles por grupo): paneles de acero para chasis de



1 automóvil adecuadamente imprimados; paneles de acero
 revestidos de laca acrílica; paneles de acero revestidos
 con una laca nitrocelulósica pigmentada; paneles
 de acero revestidos con un esmalte acrílico termo
5 endurecible; paneles de acero revestidos con un esmalte
 alquídico; paneles de acero revestidos con un esmalte
 de alquido-melamina; la superficie del esmalte
 acrílico termoendurecible, del esmalte alquídico y
 del esmalte de alquido-melamina se pulimentaron a máquina
10 con un compuesto pulimentador corriente antes de
 aplicar la laca acrílica.

 El aspecto inicial de cada uno de estos grupos
 de paneles y la adhesión de la laca a los diversos sus
 tratos eran excelentes.

15 Se sometieron 5 paneles de cada uno de los grupos
 anteriores a un ensayo de agrietamiento, en condiciones
 de baja temperatura y elevado contenido en hume
 dad, constituido por 24 ciclos. En cada uno de los ciclos
 los paneles fueron sometidos a las siguientes con
20 diciones: (1) 100 % de humedad relativa y 100°F (37°C)
 durante 24 horas, (2) -10°F (-23°C) durante 24 horas y
 (3) temperatura ambiente durante 4 horas. Al final de
 cada ciclo se examinaron los paneles con una lupa para
 observar la formación de grietas. Al final del ensayo,
25 muchos de los paneles no presentaban ninguna grieta



1 mientras que algunos presentaban un ligero agrietamiento insignificante.

5 Se expusieron 10 paneles de cada uno de los grupos, formando un ángulo de 45° y mirando al Sur a las condiciones reinantes en Florida. Al cabo de 6 y 12 meses se examinaron los paneles. Todos ellos presentaban, al cabo de 12 meses de exposición a la intemperie, buena retención del color, excelente brillo, formación muy ligera de polvo blanco y de manchas producidas por el
10 agua y una pérdida nula de adhesión al sustrato.

Tanto el ensayo de agrietamiento en condiciones de elevada humedad y baja temperatura como el de exposición a la intemperie indican que la nueva composición de laca acrílica de este invento es un excelente revestimiento principal para los metales y se adhiere bien a
15 todos los tipos de sustratos de esmaltes termoendurecibles incluso en condiciones severas de ensayo.

Ejemplo 2

20 Se compara la duración a la intemperie de un revestimiento de laca a base de nitrocelulosa con la de la laca acrílica del Ejemplo 1. Se prepara una laca nitrocelulósica, empleando el mismo pigmento y la misma concentración en volumen del pigmento que en la laca acrílica del Ejemplo 1, mezclando los siguientes ingredientes:

25



	<u>% de sólidos</u>
1 Nitrocelulosa (viscosidad Saybolt en solución de 1/8 a 3/8 seg en un disolvente cetónico)	52
5 Resina de ftalato de glicerol modificada con aceite de coco (solución al 50 % de sólidos en la cual el disolvente es una mezcla de xileno y tolueno)	22
Ftalato de dibutilo	15
10 Aceite de castor tratado con corriente de aire	<u>11</u>
Total	100

La composición resultante tiene un contenido en sólidos del 45 % aproximadamente. A continuación se forma una dispersión de pigmento de acuerdo con la Fórmula Y del Ejemplo 1 con la excepción de que la solución de Interpolímero B se sustituye por la solución de nitrocelulosa anterior. Esta dispersión de pigmento se mezcla a continuación con la composición nitrocelulósica anterior siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1 para formar una laca nitrocelulósica pigmentada.

Se preparan cuatro grupos (10 paneles por grupo) de paneles de acero adecuadamente inclinados y cada uno de ellos se cubre con una pintura acrílica termoendurecible diferente, de las existentes en el mercado. Se uti



- 9 -

1 lizan las pinturas acrílicas termoendurecibles siguien
tes: Du Pont, Cook, Jones-Dabney y Dizler. Todas las
superficies de pintura acrílica se pulimentan primero.
Se aplica por atomización una capa de aproximadamente
5 2 mil (0,051 mm) de la laca acrílica del Ejemplo 1 en
5 paneles de cada grupo y se seca al aire. En los 5 pa-
neles restantes de cada grupo se aplica una capa de 2
mil (0,051 mm) de la laca nitrocelulósica preparada an-
teriormente, por atomización, y se seca al aire. Tanto
10 los paneles revestidos con la laca nitrocelulósica como
los revestidos con la laca acrílica tienen buen aspecto
y ambas lacas presentan una adhesión excelente al sus-
trato de pintura acrílica.

Todos los paneles se exponen entonces a la intem-
15 perie en Florida, formando un ángulo de 45° mirando al
Sur. Al cabo de 2 meses se comprueba el aspecto de cada
panel y la adhesión de la capa superior a la pintura
acrílica. Los resultados del ensayo (media de 5 paneles)
son los siguientes:

20

25



		<u>Adhesión/aspecto</u>	
		<u>Laca acrílica del Ejemplo 1</u>	<u>Laca de nitro celulosa</u>
1	Pintura acrílica termoendurecible		
	Du Pont	10/Excelente	5/blanquecino
	Cook	10/Excelente	0/ *
5	Jones-Dabney	10/Excelente	5/blanquecino
	Dizler	10/Excelente	7/blanquecino

Clasificación de la adhesión - 10 = Excelente adhesión
 0 = Adhesión nula

*
 No queda laca sobre los paneles.

10 El ensayo anterior ilustra la superioridad en adhesión y aspecto de la composición de laca acrílica de esta invención sobre las lacas nitrocelulósicas corrientes que con frecuencia son empleadas en la preparación de pinturas acrílicas.

Ejemplo 3

Se compara la adhesión de una laca acrílica corriente con la de la nueva composición de laca del Ejemplo 1 a un sustrato, pulimentado pero sin imprimación, de pintura acrílica termoendurecible.

Se preparó una laca acrílica corriente combinando los ingredientes siguientes:

Partes en peso

25	Solución de metacrilato de metilo (40 % en sólidos)	101
----	--	-----



	<u>Partes en peso</u>
1 Acetato butirato de celulosa (25 % en sólidos)	120
Ftalato de butilciclohexanol	11
5 Ftalato de glicerol modificado con aceite de coco (70 % en sólidos)	<u>18</u>
Total	250

La solución polimérica resultante tiene un contenido en sólidos de 45 % aproximadamente.

10 Se prepara una dispersión de pigmento igual a la de la Fórmula Y del Ejemplo 1 excepto en que la solución de Interpolímero B del Ejemplo 1 se sustituye por una cantidad equivalente de la solución de metacrilato de metilo mencionada anteriormente. Entonces se prepara una laca
15 acrílica de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1 con la diferencia de que se emplean la dispersión de pigmento y la solución de polímero preparadas más arriba.

Diez paneles de acero se impriman y revisten con un esmalte acrílico termoendurecible y el revestimiento se
20 pulimenta. Se aplica una capa de 2 mil (0,051 mm) de espesor de la composición de laca acrílica del Ejemplo 1 a 5 de los paneles y se deja secar al aire. De forma semejante se aplica a los 5 paneles restantes una capa de 2 mil (0,051 mm) de espesor de la laca acrílica corriente anterior y se seca al aire.
25



1 Al cabo de 72 horas se comprueba la adhesión de la
capa superior sobre cada uno de los paneles. El ensayo
de adhesión consiste en cortar sobre la pintura una sec-
ción en forma de diamante en la cual el corte penetra a
5 través de la película de pintura hasta el metal, colocar
después una pieza de cinta adhesiva sobre la zona corta-
da y alisarla. A continuación se levanta la cinta adhesi-
va. Si no se desprende nada de la capa superior, se con-
sidera que la adhesión de la laca es excelente. Todos
10 los paneles revestidos con la composición de laca acríli-
ca del Ejemplo 1 presentan una excelente adhesión a la
pintura acrílica mientras que la laca acrílica corriente
se desprende fácilmente del esmalte acrílico.

Ejemplo 4

15 Se preparan las siguientes lacas acrílicas siguien-
do el procedimiento del Ejemplo 1 utilizando la disper-
sión de pigmento de Fórmula Y con la excepción de que pa-
ra formar la laca se emplean las proporciones de polímero
indicadas a continuación:

<u>Laca acrílica</u>	<u>Proporciones de polímero - Partes en peso</u>	
1	Interpolímero A (Ej. 1)	80
	Interpolímero B (Ej. 1)	<u>20</u>
		100
2	Interpolímero A (Ej. 1)	70
	Interpolímero B (Ej. 1)	<u>30</u>
		100



1	<u>Laca acrílica</u>	<u>Proporciones de polímero - Partes en peso</u>
	3	Interpolímero C 80
		Interpolímero B (Ej. 1). <u>20</u>
		100

5 El Interpolímero C se prepara utilizando el procedimiento del Ejemplo 1 para formar el Interpolímero A con la diferencia de que se emplea una relación en peso de metacrilato de metilo/ácido metacrílico de 93/7 para formar el polímero que a continuación se hace reaccionar con 4,64 partes en peso de propilenimina.

	4	Interpolímero C 60
15		Interpolímero B (Ej. 1) <u>40</u>
		100
	5	Interpolímero C 48
		Interpolímero B (Ej. 1) <u>52</u>
		100

20 Se aplica por atomización un revestimiento de 2 mil (0,051 mm) aproximadamente de cada una de las lacas acrílicas anteriores 1-5 sobre paneles de acero distintos, provisto cada uno de ellos de una capa de pintura acrílica pulimentada, y se deja secar al aire la laca acrílica.

25 El aspecto inicial y la adhesión de la laca son excelen-



1 tes. En todos los casos, los resultados del ensayo de
agrietamiento en condiciones de gran humedad y baja tem-
peratura, descrito en el Ejemplo 1, son similares a los
obtenidos para la laca acrílica del citado Ejemplo 1.

5 Igualmente todos los revestimientos de laca acrílica pre-
sentan una excelente duración al aire libre incluso des-
pués de largos períodos de exposición.

Ejemplo 5

10 Se prepara una laca acrílica formando primero los
siguientes interpolímeros:

Interpolímero C - Preparado como en el Ejemplo 4

15 Interpolímero D - Se prepara utilizando el procedimien-
to del Ejemplo 1 para formar el In-
terpolímero B, con la diferencia de
que se emplea una proporción en peso
de metacrilato de metilo/"Chemacoil"
TA-100 (descrito en el Ejemplo 1) de
70/30 para formar el polímero.

20 Se prepara una dispersión de pigmento igual a la
dispersión de fórmula Y del Ejemplo 1 con la diferencia
de que el Interpolímero B del Ejemplo 1 se sustituye por
el Interpolímero D. Entonces se prepara una laca según el
procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción de que se
emplean la dispersión de pigmento y los interpolímeros
25 preparados arriba.



1 Cinco paneles de acero se impriman y revisten con
un esmalte acrílico termoendurecible, pulimentando el re-
vestimiento. Se aplica una capa de 2 mil (0,051 mm) de la
laca anterior y se seca al aire. El aspecto inicial y la
5 adhesión de la laca son excelentes. Los resultados del en-
sayo de agrietamiento en condiciones de gran humedad, des-
crito en el Ejemplo 1, son semejantes a los obtenidos con
la laca acrílica de dicho Ejemplo 1. Igualmente la laca
presenta una excelente duración al aire libre incluso des-
10 pués de un largo período de exposición.

**En resumen, la Patente de Invención que se solici-
ta, recaerá sobre las siguientes:**

15

20

25



1

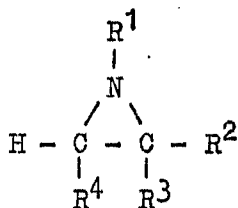
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de una composición para revestimiento, que comprende las siguientes etapas:

A.

5 Polimerización en solución, en presencia de un catalizador de polimerización, de una mezcla constituida por 75 a 95 % en peso de metacrilato de metilo, 0 a 20 % en peso de un éster de un ácido carboxílico α, β -insaturado y un alcohol monohídrico alifático saturado C_2 a C_{12} y 1,5 a 15 %
 10 en peso de un ácido carboxílico α, β -insaturado, para formar un polímero carboxílico y después reacción del polímero carboxílico con un compuesto de aziridina de fórmula

15



20

donde R^1 es hidrógeno, un radical bencilo o un radical alquilo C_1 a C_5 , R^2 y R^3 están seleccionados individualmente entre el grupo formado por hidrógeno, bencilo, arilo o un radical alquilo C_1 a C_5 y R^4 es hidrógeno o un radical C_1 a C_5 ;

B.

25

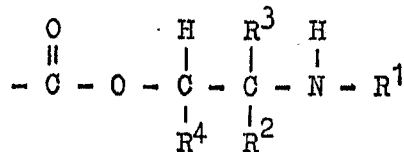
Polimerización en solución, en presencia de un catalizador, de una mezcla constituida por 30 a 70 % en peso de metacrilato de metilo, 0 a 35 % en peso de un éster de un



1 alcohol monohídrico alifático saturado C₂ a C₁₂.

(3) del 3 al 25 % en peso de radicales aminoéster mono-
valentes unidos a los átomos de carbono de la es-
pina dorsal del interpolímero de fórmula

5



10

donde R¹ está seleccionado entre el grupo formado
por hidrógeno, bencilo y radicales alquilo C₁ a C₅,
R² y R³ están seleccionados individualmente entre
el grupo formado por hidrógeno, bencilo, arilo y ra-
dicales alquilo C₁ a C₅ y R⁴ está seleccionado entre
el grupo formado por hidrógeno y radicales alquilo
C₁ a C₅;

15

(b) del 60 al 10 % en peso, sobre el peso de la mezcla po-
limérica, de Interpolímero B constituido esencialmente
por

20

(1) del 30 al 70 % en peso, sobre el peso de dicho In-
terpolímero B, de unidades metacrilato de metilo,

(2) menos del 35 % en peso aproximadamente de unidades
éster de un ácido carboxílico α,β-insaturado y un
alcohol monohídrico alifático saturado C₂ a C₁₂,

(3) menos del 10 % en peso aproximadamente de unidades
acrilonitrilo y

25

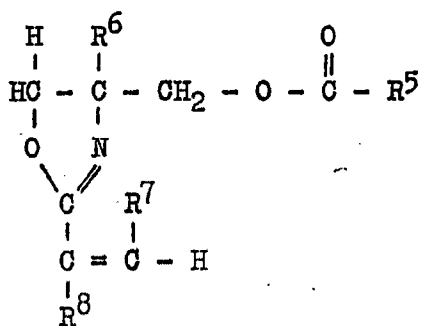
(4) del 15 al 35 % en peso de unidades de un compuesto



1

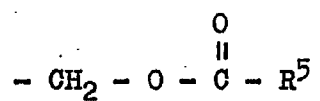
que tiene la siguiente fórmula estructural

5



10

donde R⁵ está seleccionado entre el grupo formado por un grupo C₃ a C₂₁ de un ácido graso saturado y un grupo C₃ a C₂₁ de un ácido graso insaturado, R⁶ está seleccionado entre el grupo formado por hidrógeno, un radical alquilo C₁ a C₄ y



15

R⁷ está seleccionado entre el grupo formado por hidrógeno y un radical alquilo C₁ a C₄ y R⁸ está seleccionado entre el grupo formado por un grupo hidrocarbonado C₂ a C₂₀ de un ácido graso saturado y un grupo hidrocarbonado C₂ a C₂₀ de un ácido graso insaturado;

20

D.

Pigmentación de la mezola y

E.

Dilución de la mezcla pigmentada para formar una composición de laca.

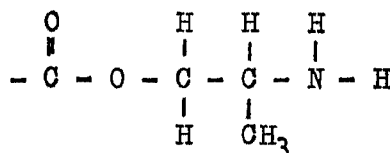
25



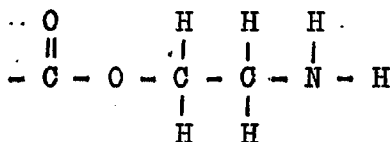
1 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en
 el que la composición para revestimiento contiene el pig-
 5 mento a una concentración en volumen del 1 al 50 % aproxi-
 madamente y la mezcla polimérica consiste esencialmente
 del 50 al 60 % en peso del Interpolímero A y del 50 al
 40 % en peso del Interpolímero B.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en
 el que el citado radical aminoéster monovalente tiene la
 fórmula

10

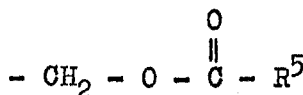


4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en
 el que el citado radical aminoéster monovalente tiene la
 15 fórmula



20

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en
 el que R^5 es una cadena de ácido graso del tall-oil, R^8
 es una cadena de ácido graso del tall-oil menos un grupo
 $-\text{CH}_2-$, R^7 es H y R^6 es



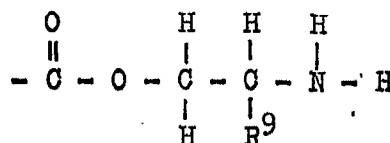
25

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en



- 1 el que la composición para revestimiento contiene un pigmento a una concentración en volumen del 1 al 20 %, del
 5 10 al 50 % en peso, sobre el peso de la composición para revestimiento, de un componente formador de película y del
 90 al 50 % en peso complementario de una mezcla disolvente orgánica de líquidos no polimerizables y no reactivos; en
 cuya composición el citado componente formador de película está formado por una mezcla polimérica constituida esencialmente por
- 10 (a) del 50 al 60 % en peso, sobre el peso de la mezcla polimérica, de un Interpolímero A constituido esencialmente por
- (1) del 78 al 82 % en peso, sobre dicho Interpolímero A, de unidades metacrilato de metilo,
- 15 (2) del 12 al 14 % en peso de unidades acrilato de etilo,
- (3) del 5 al 8 % en peso de radicales aminoéster monovalentes unidos a los átomos de carbono de la espina dorsal del interpolímero de fórmula

20



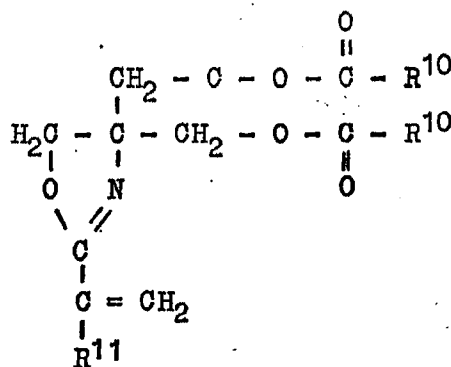
donde R⁹ está seleccionado entre el grupo formado por hidrógeno y metilo;

- 25 (b) del 50 al 40 % en peso, sobre el peso de la mezcla po-



- 1 limérica , de Interpolímero B constituido por
- (1) del 53 al 57 % en peso, sobre el peso de dicho Interpolímero B, de unidades metacrilato de metilo,
- 5 (2) del 13 al 17 % en peso de unidades acrilato de etilo,
- (3) del 3 al 7 % en peso de unidades acrilonitrilo y
- (4) del 23 al 27 % en peso de unidades de un compuesto de fórmula estructural

10



15

donde R¹⁰ es un grupo hidrocarbonado de un ácido graso del tall-oil y R¹¹ es un grupo hidrocarbonado de un ácido graso del tall-oil menos un grupo -CH₂-.

20

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

25

Todo conforme queda descrito y reivindicado en

28 JUN 1967



1 la presente Memoria descriptiva que consta de treinta
y ocho páginas mecanografiadas.

5 Madrid, 9 de Septiembre 1.967

BERNARDO UNGRIA

p.p.

10

15

20

25