

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE C-88	C-09
SUBCLASE G	D

PATENTE DE INVENCION

Docket No. 14-857.

368086

*Memoria Descriptiva*

26



*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN LATEX DILATANTE

-----

*Solicitante:* THE SHERWIN-WILLIAMS COMPANY, entidad norteamericana, residente en 101 Prospect Avenue, N.W., Cleveland, Ohio 44101. E.U. de A.

-----

El invento proporciona un látex dilatante formado a partir de una pluralidad de monómeros que comprenden al menos dos ésteres alifáticos mono-insaturados y una pequeña cantidad de un ácido carboxílico alifático mono-insaturado. El polímero se forma mediante una técnica de polimerización en emulsión llevada

5.



a cabo en presencia de un alcohol polihídrico hidrosoluble que no es disolvente o esencialmente no es disolvente para el polímero. También se proporcionan nuevas composiciones de recubrimiento en las que se puede utilizar este producto como un componente vehículo de pintura o utilizarse como aditivo en otros vehículos de pintura del tipo látex para ajustar las propiedades reológicas del sistema.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Este invento se refiere, según se indica, a un látex dilatante que se caracteriza porque el procedimiento de polimerización mediante el cual se produce el látex es un procedimiento de polimerización en emulsión llevado a cabo en presencia de un alcohol polihídrico que es hidrosoluble y cuyo alcohol polihídrico no es disolvente o esencialmente no es disolvente para el polímero de látex. Los monómeros a partir de los cuales se produce el látex comprenden un par de ésteres alifáticos mono-insaturados y una pequeña cantidad de un ácido carboxílico alifático mono-insaturado. Este invento comprende también la producción de un nuevo vehículo de composición de recubrimiento de látex que se caracteriza por su dilatancia.

Desde hace un cierto tiempo, se han utilizado diversos tipos de látices como vehículos para composiciones de recubrimiento. Los primeros descubrimientos en la utilización de estos materiales como vehículos se realizaron en composiciones de recubrimiento para interiores como son las pinturas para paredes. Más recientemente, se han hecho descubrimientos en la utilización de varios látices como vehículos para la producción de pinturas para el exterior de edificios o composiciones de recubrimiento que hubieran de quedar expuestas a la interperie. Una dificultad encontrada respecto al uso de tales composiciones de recubrimiento es que la persona que aplica dichas composiciones de



- recubrimiento en una superficie tiene la tendencia a "trabajar" la pintura o composición de recubrimiento en demasía siendo el resultado la aplicación de una película que puede sufrir alguna pérdida en las características de duración, o bien dejar de conseguir el debido poder cubridor simplemente por resultar demasiado fina. Esto ocurre en particular con las composiciones de recubrimiento de látex llamadas "tixotrópicas" que han ganado popularidad debido a su resistencia a gotear de la brocha o rodillo en el momento en que una cantidad definitiva se traslada del cubo o bandeja de pintura a la pared o superficie que se pinta. Como dicha pintura en la brocha se ve sometida a fuerzas cortantes al "trabajar" la brocha, sus propiedades reológicas hacen que la pintura resulte más diluída y que, por lo tanto, se extienda con mayor facilidad. Cuando cesa la acción cortante, la composición de recubrimiento adopta una masa más sólida y menos fluente y resiste el goteo de la brocha o rodillo o el deslizamiento descendente sobre la superficie pintada. Los látices de pintura disponibles en el comercio no son dilatantes, y en algunos casos, son tixotrópicos.
5. Se ha descubierto ahora que la pérdida de duración y el recubrimiento indebido pueden controlarse utilizando como vehículo de látex, o incluyendo como una parte del vehículo de látex, un látex dilatante que tiene una propiedad reológica opuesta a la poseída por una composición de recubrimiento tixotrópica. Mientras que la tixotropía es la tendencia que tiene una masa líquida a disminuir en viscosidad por el esfuerzo cortante o trabajado de la masa, la dilatancia es la tendencia que tiene una masa líquida a aumentar en viscosidad con el aumento del régimen de esfuerzo cortante y trabajado de la masa. Esta cualidad es deseable en sistemas de pintura de látex para tener un mejor control de forma
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- que las pinturas en general, y las pinturas para exteriores en particular, no se apliquen en películas tan delgadas que carezcan de la duración necesaria o el poder necesario de recubrimiento. Así, a medida que la persona que aplica la composición de recubrimiento trata de trabajar la composición demasiado con el fin de extenderla, el mayor esfuerzo cortante impuesto en el material de la brocha y en la película depositada hace que aumente la viscosidad. La persona que aplica tal composición de recubrimiento se cansa y deja de trabajar una cantidad dada de pintura prefiriendo, para facilitar su labor, el aplicar nueva pintura tomándola del recipiente. De este modo se consigue mejor la duración y poder de recubrimiento.
- 5.
- 10.

- La propiedad de dilatancia es bien conocida, pudiéndose tomar como referencia el artículo "Colloid Dispersions" (Dispersiones coloidales) de E.K. Fisher 1950, págs. 192-205, para obtener una explicación de esta propiedad.
- 15.

- Se ha descubierto que la dilatancia puede conferirse en un látex polimerizado en emulsión llevando a cabo la polimerización en presencia de un material que sea hidrosoluble, pero que esencialmente no sea disolvente para el polímero de látex. De preferencia, este material es un alcohol polihídrico. Inesperadamente, cuando la reacción de polimerización del látex se lleva a cabo en presencia de una parte sustancial de dicho alcohol polihídrico hidrosoluble, el látex resultante demuestra poseer la propiedad de dilatancia.
- 20.
- 25.

- Ulteriormente, el látex puede utilizarse sólo o en combinación con otro látex como vehículo para composiciones de recubrimiento concebidas para ser aplicadas en superficies exteriores o superficies interiores y cuyas composiciones se caracterizan por poseer la propiedad de dilatancia.
- 30.



En los gráficos adjuntos:

La figura 1 representa un gráfico de la proporción de corte contra el esfuerzo cortante en un látex de tipo acrílico, disponible en el mercado, utilizado tradicionalmente para formular pinturas de látex y que demuestra un comportamiento pseudoplástico.

5.

La figura 2 representa un gráfico similar del látex dilatante del ejemplo 1, que se describirá más adelante.

La figura 3 representa un gráfico del látex dilatante del ejemplo 2, que se describirá más adelante.

10.

La figura 4 representa un gráfico similar del látex dilatante del ejemplo 3, que se describirá más adelante.

Las figuras 5, 6, 7, 8 y 9 muestran gráficos similares de los látices dilatantes de los ejemplos Ia, Ib, Ic, Id y Ii, respectivamente.

15.

Expuesto en pocas palabras, el presente invento consiste en la producción de un látex dilatante polimerizado en emulsión que comprende una dispersión acuosa de un polímero de un primer éster alifático mono-insaturado que contiene de 4 a 7 átomos de carbono, un segundo éster alifático mono-insaturado diferente que contiene de 5 a 13 átomos de carbono, y de un 1% a un 5% en peso, basado en el peso combinado de los monómeros, de un ácido carboxílico alifático mono-insaturado que contiene 3 ó 4 átomos de carbono. Este polímero se forma en un medio acuoso que comprende de un 1% a un 20%, basado en el peso de los monómeros, de un alcohol polihídrico hidrosoluble. El polímero así producido es virtualmente insoluble en el alcohol polihídrico.

20.

25.

Los polímeros que se han descubierto son esencialmente útiles como composiciones de recubrimiento de látex que demuestran propiedades reológicas encaminadas hacia la dilatación, son interpolímeros de por lo menos dos ésteres alifáticos insaturados y por lo menos un ácido monocarboxílico alifático insaturado de bajo peso molecular.

30.



Los ésteres son convenientemente de dos especies diferentes aunque no necesariamente de peso molecular distinto. La insaturación es insaturación etilénica, y en el éster pueden haberse derivado de la mitad ácida o de la mitad alcohólica o estar asociada con una u otra de estas mitades.

- 5.
- Uno de los ésteres se elige de aquellos ésteres insaturados que contienen de 4 a 7 átomos de carbono. Tales ésteres son de dos tipos y tienen una estructura de un éster de un ácido monocarboxílico alifático insaturado y un alcohol saturado, o tienen
- 10.
- la estructura de un éster de un ácido monocarboxílico alifático saturado y un alcohol insaturado. Estos comprenden los acrilatos y cloroacrilatos de alquilo como es el acrilato de metilo, metacrilato de metilo, alfa-cloroacrilato de metilo, acrilato de etilo, alfa-cloroacrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de
- 15.
- isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, metacrilato de etilo, etc.; los ésteres de alcohol vinílico de ácidos monocarboxílicos alifáticos con 2 a 6 átomos de carbono, v.g. acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo. Son preferibles para el invento aquellos ésteres que posean una insaturación alfa-
- 20.
- beta.

- Otro de los ésteres se elige de aquellos ésteres insaturados que contienen de 5 a 13 átomos de carbono. Aunque existe una cierta superposición con el grupo anterior de ésteres en lo que se refiere a su gama o escala de contenido de átomos de carbono, en
- 25.
- tanto que el éster elegido en este grupo sea una especie diferente del elegido en el primer grupo, cualquiera que sea la similitud o desigualdad en el contenido de átomos de carbono, su elección está comprendida en este invento. Así, como éster del primer grupo, se pueden utilizar metacrilato de metilo, y como éster del segundo
- 30.
- grupo acrilato de etilo. El segundo grupo de ésteres útiles com-



prende, por consiguiente, aquellos ésteres del primer grupo que contienen de 5 a 7 átomos de carbono y adicionalmente acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de decilo, así como

5. los correspondientes alfa-cloroacrilatos; caproato de vinilo, caprilato de vinilo, caprato de vinilo, ésteres de alcohol vinílico de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados mezclados con 9 a 11 átomos de carbono, etc.

Los ésteres del primer y segundo grupos están presentes en forma monómera en la mezcla de polimerización en emulsión en una relación molar de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:10, respectivamente.

10.

Al referirnos al "éster" en la presente memoria, es conveniente especificar la mitad de alcohol y la mitad de ácido carboxílico como si se derivaran de un alcohol y de un ácido carboxílico. La forma en que se sintetiza el éster no es importante para el invento. Así, la frase "que tiene la estructura de un éster de un ácido monocarboxílico alifático insaturado y un alcohol saturado", por ejemplo, se utiliza para identificar el éster por sí independientemente de su método de producción.

15.

20.

El tercer componente esencial de la mezcla de monómeros es al menos un ácido carboxílico alifático alfa-beta mono-insaturado que contiene 3 ó 4 átomos de carbono, por ejemplo: ácido acrílico, ácido metilacrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido beta-cloroacrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido cloroacrotónico y ácido cloroisocrotónico.

25.

Los polímeros de miembros elegidos de cada una de las clases de monómeros anteriores, cuando se interpolimerizan en los procesos de polimerización en emulsión normales no

30.



- muestran la propiedad de dilatancia. No obstante, cuando se incluye de 1% a un 25 % en peso de un alcohol polihídrico hidrosoluble, cuyo alcohol no sea disolvente para el polímero, en la mezcla de polimerización en emulsión junto con los monómeros, agentes humectantes, catalizadores, iniciadores y agua normalmente utilizados en tales reacciones, el látex resultante tiene la propiedad de dilatancia. Se citan como ejemplos específicos de dichos alcoholes polihídricos el etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, tetrametilenglicol, hexametilenglicol, NNN'N'-tetraquis-
5. -(2-hidroxiopropil) etilendiamina, dipropilenglicol, di-(4-hidroxiopropoxifenil) dimetilmetano, neopentilglicol, glicerol
10. trimetilol etano, trimetilpropano, 2-amino-2(hidroximetil)-1,3-propanodiol, sorbitol, sucrosa, almidón, amilopectina, manitol-d, etc. El pentaeritritol tiene una solubilidad demasiado
15. baja en agua para que sea satisfactorio.

- Además de los componentes esenciales anteriores, se pueden incluir porcentajes muy pequeños, v.g. de un 1% a 5% en peso del contenido monómero de monómeros especiales. Tales monómeros especiales comprenden: diacetona acrilamida, dimetacrilato de etilenglicol, N-metilol acrilamida, acrilamida, metacrilato de glicidilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxiopropilo, metacrilato de dimetilaminoetilo y metacrilato de t-butilaminoetilo.
- 20.

- Adicionalmente, a veces ha resultado conveniente incluir una cantidad muy pequeña del orden de un 0,1 a un 1% en peso, de un agente espesador de alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado en el sistema de polimerización. No obstante, los monómeros especiales y los agentes espesadores no son esenciales para la producción de látices dilatantes útiles.
- 25.

- El látex así producido puede ser utilizado como tal para proporcionar un vehículo de pintura de látex útil. La formulación de pintura con dicho látex se realiza de acuerdo con procedimientos bien conocidos en la profesión. Alternativamente,
- 30.

26 ABR. 1971



- 9 -

este látex puede utilizarse como agente de adición a otros látexes empleados comúnmente en la formulación de pinturas para impartir en la pintura o composición de recubrimiento resultante la propiedad de dilatación en un grado predeterminado.

5. Mezclando látexes, uno de los cuales es el látex dilatante del invento, se puede inducir el grado debido de dilatación a la pintura al objeto de que el pintor se vea disuadido notablemente en su tendencia a aplicar una capa demasiado fina de recubrimiento.
10. Resulta conveniente en este punto exponer ejemplos ilustrativos de la preparación de látexes dilatantes útiles en las formas arriba indicadas, debiéndose entender que estos ejemplos sirven para fines ilustrativos solamente. Otros ejemplos resultarán fácilmente evidentes.



EJEMPLO I

	<u>pes</u> $\frac{g}{g}$
	(1) Agua destilada (o agua desionizada) 150,0
	(2) Etilenglicol 150,0
5.	(3) Octilfenil polietoxi etanol (70 moles de EtO) 10,0
	(4) Isooctilfenil polietoxi etanol (5 moles de EtO) 20,0
	(5) Acrilato de butilo 164,6
	(6) Metacrilato de metilo 135,4
	(7) Acido metacrílico 8,0
10.	(8) Solución de sulfato ferroso (0,3 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ en 200 ml de $H_2O$ ) 4,0
	(9) Hidroxiperóxido de cumeno 2,0
	(10) Sulfoxilato sódico de formaldehido ( $NaHSO_2 \cdot CH_2O$ ) 0,5
	(11) Agua destilada 350,0
15.	(12) Isooctilfenil polietoxi etanol (9-10 moles de EtO) 10,0
	(13) Acrilato de butilo 164,6
	(14) Metacrilato de metilo 135,4
	(15) Acido metacrílico 8,0
20.	(16) Solución de sulfato ferroso (igual que anteriormente) 4,0
	(17) Hidroperóxido de cumeno 2,0
	(18) Sulfoxilato sódico de formaldehido en 10 ml de $H_2O$ 0,5
	(19) $NH_4OH$ (Solución acuosa comercial) (a un pH de 9,3)

25. \* partes en peso

Se añadieron en un matraz de resina equipado con un agitador movido a motor, termómetro y condensador de reflujo, los materiales (1) a (7) inclusive. Se protegió la mezcla con gas inerte ( $N_2$ ) y se agitó por espacio de cinco minutos. Se preparó la solución de sulfato ferroso (8), se añadió a la mezcla

30.

26 ABR. 1971



- 11 -

- de polímero incluyendo el glicol (2). Después se añadieron los materiales (9) y (10) por orden sucesivo. La reacción comenzó y se alcanzó una temperatura cumbre de aproximadamente 65,5°C en unos 15 a 30 minutos. Después de haber finalizado la reacción exotérmica (aproximadamente una hora) y de haberse enfriado espontáneamente la mezcla a una temperatura de 37,6°C, se añadieron los materiales (11) a (15). Se preparó una nueva solución de sulfato ferroso igual que anteriormente y se añadió a la masa diluida de monómero en el matraz. Se añadieron los materiales (17) y (18). La reacción tuvo lugar en un período muy corto de inducción y dentro del espacio de 15 a 30 minutos alcanzó una temperatura cumbre exotérmica de 65,5°C. Cuando finalizó la reacción exotérmica y se enfrió la mezcla a una temperatura de 37,6°C o inferior, se añadió el material (19) y se continuó agitando por espacio de 10 a 15 minutos. Después se puede utilizar o almacenar el látex.

- El látex resultante es muy estable al ser diluido con agua (10:1), estar expuesto a un ambiente caliente (48°C) por espacio de cuatro meses, y después de cinco ciclos de congelación y deshielo.

- Este látex tiene una MNV (materia no volátil) del 49,7%  $\pm$  0,5%, un pH de 9,3 y un peso por litro de 1,074 g. Cuando se sometió a prueba en un viscosímetro Ferranti-Shirley, demostró poseer la propiedad de dilatancia, según se indica en la figura 2. Se demuestra dilatancia cuando las mediciones tomadas en la proporción de corte decreciente (RPM) muestran en general mayores esfuerzos cortantes, v.g., la curva se desplaza hacia la derecha de la curva trazada por el aparato cuando prosigue en la dirección opuesta. En el caso de la propiedad opuesta, la tixotropía, la curva de retorno mos-



traría valores hacia la izquierda de la curva trazada con proporciones de corte en aumento.

Se ensayaron, en la forma siguiente, otros alcoholes polihídricos, no disolventes del polímero, solubles en agua, que contenían tres o más grupos hidroxilo.

5.

EJEMPLO Ia

Con excepción del punto 2 del ejemplo I, la formulación y el procedimiento eran idénticos a los del ejemplo I.

partes en peso

10. (2) glicerina 150,0

El latex resultante es dilatante y posee propiedades próximas al latex del ejemplo anterior. Cuando se ensayó en un viscosímetro Ferranti-Shirley, demostró la propiedad de dilatación.

15.

EJEMPLO Ib

Con excepción del punto 2 del ejemplo I, la formulación y el procedimiento eran idénticos a los del ejemplo I.

partes en peso

20. (2) trimetiloletano 150,0

El latex resultante es dilatante y posee propiedades próximas al de los ejemplos anteriores. Cuando se ensayó en un viscosímetro Ferranti-Shirley, demostró la propiedad de dilatación.

EJEMPLO Ic

Con excepción del punto 2 del ejemplo I, la formulación y el procedimiento eran idénticos a los del ejemplo I.

partes en peso

25. (2) trimetilpropano 150,0

El latex resultante es dilatante y posee propiedades próximas al de los ejemplos anteriores. Cuando se ensayó en un viscosímetro Ferranti-Shirley, demostró la propiedad de dilatación.

30.



26 ABR. 1971

EJEMPLO Ia

Con excepción del punto 2 del ejemplo I, la formulación y el procedimiento eran idénticos a los del ejemplo I.

partes en peso

5. (2) 2-amino-2(hidroximetil)- 150,0  
-1,3-propanodiol

El latex resultante es dilatante y posee propiedades próximas al de los ejemplos anteriores. Cuando se ensayó en un viscosímetro Ferranti-Shirley, demostró la propiedad de dilatación.

10.

EJEMPLO Ie

Con excepción del punto 2 del ejemplo I, la formulación y el procedimiento eran idénticos a los del ejemplo I.

partes en peso

15. (2) sorbitol 150,0

El latex resultante es dilatante y posee propiedades próximas al de los ejemplos anteriores.

El preparado del ejemplo Ie, ó los preparados de latex de los ejemplos siguientes, que son idénticos a los del ejemplo I con la excepción del punto (2), no fueron ensayados en el viscosímetro Ferranti-Shirley debido a las viscosidades muy elevadas. El latex de sorbitol y los siguientes látices resultaron ser dilatantes. Sin embargo, debido a la afinidad para el agua de los materiales polihídricos, estos causaron que los látices llegaran a tener una viscosidad muy elevada. En otras palabras, podrían haberse utilizado para preparar el latex dilatante cantidades incluso más pequeñas de material polihídrico. Otras sustituciones para el punto (2) del ejemplo I son las siguientes:

20.

25.

26 AB 

EJEMPLO I<sub>f</sub>

		<u>partes en peso</u>
(2)	sucrosa	150,0

EJEMPLO I<sub>g</sub>

5.	(1)	agua	285,0
	(2)	almidón	15,0

EJEMPLO I<sub>h</sub>

(1)	agua	270,0
(2)	amilopectina	30,0

10.

EJEMPLO I<sub>i</sub>

(1)	agua	264,0
(2)	manitol D	36,0

Los látices son dilatantes y poseen propiedades próximas a las de los ejemplos anteriores.

15.

Cuando se aplicaron a una superficie de vidrio películas de latex claras al 100 %, de los ejemplos I<sub>a</sub> a I<sub>i</sub>, todos los látices secaron para formar películas cohesivas.

20.

Los materiales polihídricos que eran sólidos a temperatura ambiente secaron en la película mientras que los materiales polihídricos normalmente líquidos se extruyeron fuera de la película inicialmente, pero tras el reposo no permaneció ninguna oxidación en la superficie. Todos los materiales

25.

polihídricos son útiles en composiciones de pintura bajo condiciones específicas para un uso final que tolere sus características individuales.



EJEMPLO II

		<u>gcp</u>
	(1) Agua destilada	150,0
	(2) Etilenglicol	150,0
5.	(3) Octilfenil polietoxi etanol (70 moles de EtO)	10,0
	(4) Isooctilfenil polietoxi etanol (5 moles de EtO)	20,0
	(5) Acrilato de etilo	195,3
	(6) Metacrilato de metilo	104,7
	(7) Acido metacrílico	8,0
10.	(8) Solución de $FeSO_4$ (véase el ejemplo I)	4,0
	(9) Hidroperóxido de cumeno	2,0
	(10) Sulfoxilato sódico de formaldehido	0,5
	(11) Agua destilada	350,0
	(12) Isooctilfenil polietoxi etanol (9-10 moles de EtO)	10,0
15.	(13) Acrilato de etilo	195,3
	(14) Metacrilato de metilo	104,7
	(15) Acido metacrílico	8,0
	(16) Solución de $FeSO_4$ (véase el ejemplo I)	4,0
	(17) Hidroperóxido de cumeno	2,0
20.	(18) Sulfoxilato sódico de formaldehido	0,5
	(19) $NH_4OH$ (a un pH de 9,3)	

25. El procedimiento de este ejemplo es idéntico al seguido en el ejemplo I. El látex resultante, al igual que en el ejemplo I, es muy estable. La MNV es del 49,7%  $\pm$  0,5%, el pH es de 9,3 y el peso por litro es de 1,086 g. Cuando se somete a prueba en un viscosímetro Ferranti-Shirley, demuestra poseer la propiedad de dilatancia, según se indica en la figura 3.



EJEMPLO III

A excepción de los materiales (5), (6), (7), (13), (14) y (15) del ejemplo I, la formulación y procedimiento fué igual que en dicho ejemplo I.

	<u>pes.</u>
5.	
(5) Acrilato de 2-etilhexilo	120,0
(6) Metacrilato de metilo	180,0
(7) Acido metacrílico	6,0
10.	
(13) Acrilato de 2-etilhexilo	120,0
(14) Metacrilato de metilo	180,0
(15) Acido metacrílico	6,0

El látex resultante es dilatante y tiene propiedades próximas a las de los ejemplos anteriores. Cuando se somete a prueba en un viscosímetro Ferrante-Shirley, demuestra poseer la propiedad de dilatación según se indica en la figura 4.

EJEMPLO IV

A excepción de los materiales (5), (6), (7), (13), (14) y (15) del ejemplo I, la formulación y procedimiento fué igual al del dicho ejemplo I.

	<u>pes.</u>
20.	
(5) Acrilato de butilo	30,0
(6) Metacrilato de butilo	270,0
(7) Acido metacrílico	6,0
25.	
(13) Acrilato de butilo	30,0
(14) Metacrilato de butilo	270,0
(15) Acido metacrílico	6,0

El látex resultante es dilatante y tiene propiedades próximas a las de los ejemplos anteriores.



EJEMPLO V

A excepción de los materiales (5), (6), (7), (13), (14) y (15) del ejemplo I, la formulación y procedimiento fueron iguales a los de dicho ejemplo I.

	Part.
5.	
(5) Acrilato de butilo	164,6
(6) Metacrilato de metilo	135,4
(7) Acido metacrílico	8,0
(7a) Diacetona acrilamida	6,0
10.	
(13) Acrilato de butilo	164,6
(14) Metacrilato de metilo	135,4
(15) Acido metacrílico	8,0
(15a) Diacetona acrilamida	6,0

15. El látex anterior comprende un material polímero adicional en la mezcla monómera, o sea diacetona acrilamida. El látex resultante es dilatante y tiene propiedades cercanas a las de los ejemplos anteriores.

EJEMPLO VI

20. A excepción de los materiales (5), (6), (7), (13), (14) y (15) del ejemplo I, la formulación y procedimiento fueron los mismos que en dicho ejemplo I.

	Part.
25.	
(5) Acrilato de butilo	164,6
(6) Metacrilato de metilo	135,4
(7) Acido metacrílico	8,0
(13) Acrilato de butilo	164,6
(14) Metacrilato de metilo	135,4
(15) Acido metacrílico	8,0



Para ajustar el pH del látex final, además de hidróxido amónico, se utilizaron 2,7 partes en peso de etilenimina. El látex resultante es dilatante y tiene propiedades cercanas a las de los ejemplos anteriores.

5.

EJEMPLO VII

Este ejemplo es exactamente igual al ejemplo VI, a excepción de que la etilenimina se sustituye por propilenimina y se utiliza en la cantidad de 5,0 partes en peso, utilizándose hidróxido amónico para proporcionar un pH de 7,0.

10.

EJEMPLO VIII

(1) Agua destilada	pes.
(2) Etilenglicol	30,0
(3) Dodecibenceno sulfonato sódico desalado	150,0
(4) Borato sódico	2,1
(5) Persulfato potásico	0,12
(6) Agua destilada	0,6
(7) Dodecibenceno sulfonato sódico desalado	360,0
(8) Nonilfenolpolietilenglicol éter	2,0
(9) Borato sódico	15,0
(10) Persulfato potásico	2,9
(11) Ester de alcohol vinílico de ácidos alifáticos saturados	2,4
	$C_9 - C_{10}$
(12) Acetato de vinilo	297,0
(13) Acido acrílico	297,0
(14) Hidróxido amónico para ajustar el pH a 7,0	12,0

30.

Las materias (1) a (4) inclusive se añadieron en un matraz de reacción equipado con un agitador y purgado con nitrógeno. La solución acuosa se calentó a una temperatura de 60°C y se añadió el persulfato potásico (5). Después se formó una solución de



los componentes numerados (6) a (10) inclusive y se preparó por separado una solución de los materiales (11), (12) y (13). Después de añadió la solución de los materiales (6) a (10) inclusive a la solución de los materiales (11) a (13) inclusive bajo agitación vigorosa en un mezclador Waring. La emulsión resultante es muy estable. Esta emulsión de prepolímero de los monómeros se añadió después a un régimen uniforme en el reactor en un período de 2 a 3 horas en atmósfera de nitrógeno a 80°C. Después de haber terminado de añadir los monómeros, se digerió el producto a 80°C por espacio de 2 horas. Durante toda la reacción se agitó la masa por medio de un agitador. Después de la finalización de la reacción, se ajustó el pH del sistema a 7 con hidróxido amónico.

Según se ha indicado anteriormente, los látices producidos de acuerdo con los ejemplos anteriores pueden utilizarse como vehículos para la formulación de una pintura de látex. A partir de este punto, los látices pueden utilizarse del modo que es tradicional para formular composiciones de recubrimiento para interiores o exteriores. Estas composiciones tienen una aplicación especial para exteriores.

Una formulación de pintura típica es la que sigue:

EJEMPLO IX

		<u>Por</u>
	(1) Agua	17,27
25.	(2) Agente tensioactivo aniónico polimérico	1,73
	(3) Alquilfenolpolietoxietanol	0,58
	(4) Hidróxido amónico	0,43
	(5) Dióxido de titanio	44,6
	(6) Silicato magnésico	20,4
30.	(7) Mica	4,32



(8) Alginato sódico, solución al 2%

5,76

Los componentes anteriores proporcionan una base de pigmento.

5. Con la base de pigmento anterior, se prepara una dilución según la formulación que sigue:

	<u>ppp</u>
(1) Base de pigmento	56,0
(2) Látex del ejemplo I	36,8
10. (3) Agua	4,0

La formulación anterior proporciona un ejemplo típico de una pintura blanca a base de látex para aplicación exterior.

15. De este modo se ha proporcionado un látex dilatante que creemos es un nuevo producto per se. Asimismo, se ha proporcionado un procedimiento para ajustar las características de la capacidad de aplicación con brocha de las pinturas de látex por el cual, en lugar de que dichas pinturas se hagan menos espesas a medida que las trabaja el pintor, se puede ahora controlar el

20. grado de dilución incluyendo en dichas pinturas de látex un agente de látex dilatante mediante el cual estas propiedades se reducen a un mínimo, de forma que el pintor sienta la necesidad de no trabajar demasiado la pintura de una carga de brocha dada para que aplique una capa que tenga el suficiente grosor y por lo

25. tanto la duración necesaria. De otro modo, la tendencia que tiene un pintor es extender con la brocha las capas dejándolas demasiado finas y perjudicando gravemente las propiedades de duración de una pintura para exterior. Por lo tanto, se cree que el

30. uso de la propiedad de dilatancia en una pintura de látex como método para controlar las características de capacidad de aplica-



- ción con brocha de una pintura de látex es una forma totalmente nueva de atacar este problema. La cantidad de aditivo regulador de la dilatación normalmente empleado con el fin de afectar las propiedades reológicas de una composición de recubrimiento de látex es del orden del 10% en peso basado en el peso de la parte de vehículo de la composición de recubrimiento a un 100% en peso basado en la parte de vehículo de la composición de recubrimiento

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
15. corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica Ser. No. 735,271 de fecha 7 de junio de 1.968, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Inven-
20. ción por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN LATEX DILATANTE, caracterizándose por lo siguiente:
- 1a.- Procedimiento para la producción de un látex dilatante, útil como vehículo en composiciones de recubrimiento
25. caracterizado porque comprende polimerizar en emulsión un éster, alifático mono-insaturado que contiene de 4 a 7 átomos de carbono, un segundo y diferente éster alifático mono-insaturado que contiene de 5 a 13 átomos de carbono y aproximadamente de un 1% a un 5% en peso, basado en el peso combinado de los monómeros, de un ácido carboxílico alifático mono-insaturado que
- 30.



- contiene 3 ó 4 átomos de carbono, realizándose dicha polimerización en presencia de un 1% a un 25% en peso, basado en el peso de los monómeros, de un alcohol polihídrico hidrosoluble y en cuyo alcohol polihídrico el polímero resultante es virtualmente insoluble.
5.           2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el primer éster tiene la estructura de un éster de un ácido monocarboxílico alifático insaturado y un alcohol saturado.
10.           3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el ácido monocarboxílico alifático insaturado es ácido acrílico.
- 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el ácido monocarboxílico alifático insaturado es ácido metacrílico.
15.           5ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el alcohol es alcohol metílico.
- 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el éster es acrilato de etilo.
20.           7ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el éster es metacrilato de metilo.
- 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el primer éster tiene la estructura de un éster de un alcohol monohídrico insaturado y un ácido monocarboxílico saturado.
25.           9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque el alcohol es alcohol vinílico.
- 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque el éster es acetato de vinilo.
30.           11ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado



terizado porque el segundo éster tiene la estructura de un éster de un ácido monocarboxílico alifático insaturado y un alcohol saturado.

5. 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 11ª, caracterizado porque el ácido monocarboxílico alifático insaturado es ácido acrílico.

13ª.- Procedimiento según la reivindicación 11ª, caracterizado porque el ácido monocarboxílico alifático insaturado es ácido metacrílico.

10. 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 11ª, caracterizado porque el alcohol es alcohol butílico.

15ª.- Procedimiento según la reivindicación 11ª, caracterizado porque el alcohol es alcohol etílico.

15. 16ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el segundo éster es acilato de butilo.

17ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el segundo éster tiene la estructura de un éster de un alcohol monohídrico insaturado y un ácido monocarboxílico saturado, o mezcla de dichos ácidos.

20. 18ª.- Procedimiento según la reivindicación 17ª, caracterizado porque el alcohol es alcohol vinílico.

19ª.- Procedimiento según la reivindicación 17ª, caracterizado porque el segundo éster tiene la estructura del éster de alcohol vinílico de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados mezclados C<sub>9</sub> y C<sub>10</sub>.

25. 20ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el ácido carboxílico alifático mono-insaturado es un ácido monocarboxílico alfa-beta insaturado.

30. 21ª.- Procedimiento según la reivindicación 20ª, caracterizado porque el ácido es ácido acrílico.



- 22a.- Procedimiento según la reivindicación 20a, caracterizado porque el ácido es ácido metacrílico.
- 23a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque el alcohol polihídrico es un glicol alifático C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>.
5. 24a.- Procedimiento según la reivindicación 23a, caracterizado porque el glicol es etilenglicol.
10. 25a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la polimerización se realiza en presencia de un cuarto monómero especial elegido del grupo consistente en diacetona acrilamida, dimetilacrilato de etilenglicol, N-metilol acrilamida, acrilamida, metacrilato de glicidilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de dimetilaminoetilo y metacrilato de t-butilaminoetilo.
15. 26a.- Procedimiento para la producción de un látex dilatante, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.
20. Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

26 ABR. 1971

THE SHERWIN-WILLIAMS COMPANY.

GOMEZ ACEB Y MODEY  
e. s. Firmado: F. Hernández Ruiz

FIG. 1

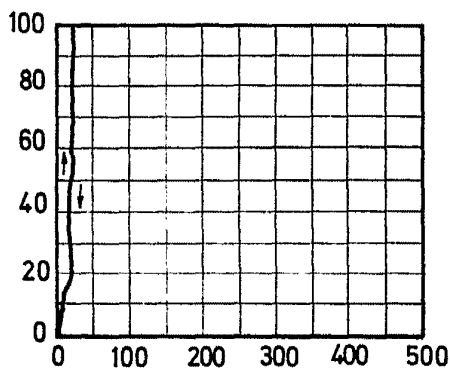
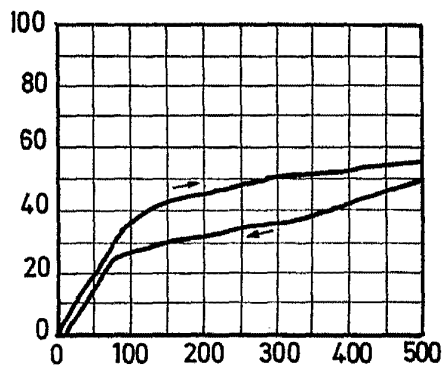


FIG. 2



**ESCALA  
VARIABLE**

FIG. 3

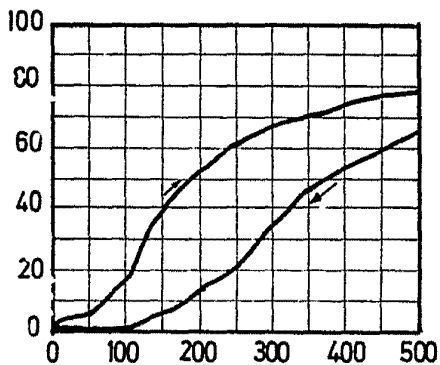
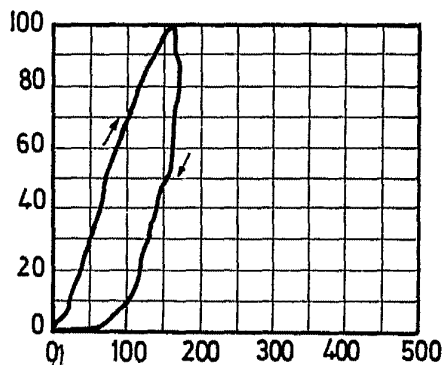


FIG. 4



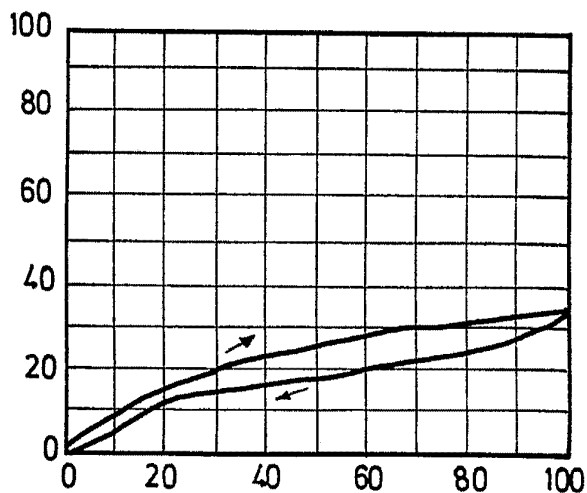
*[Handwritten signature]*

26 ABR. 1971

Madrid.....

GÓMEZ ACEBO Y MODUÑO  
Firmado: E. Hernández Rob...

FIG. 5



**ESCALA  
VARIABLE**

FIG. 6

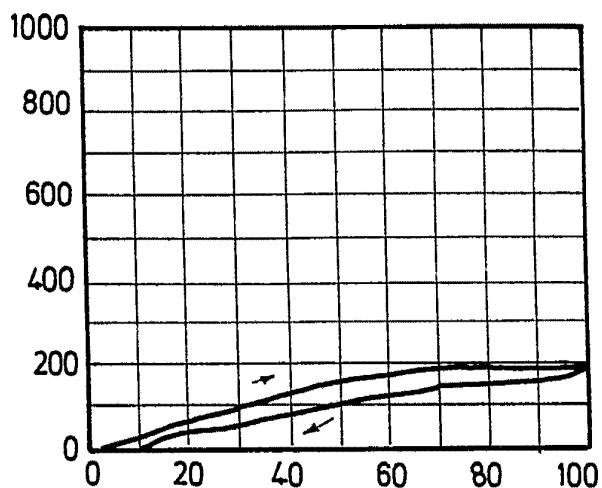
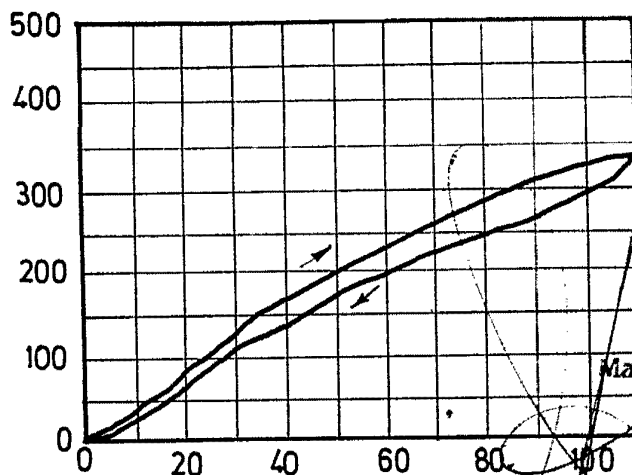
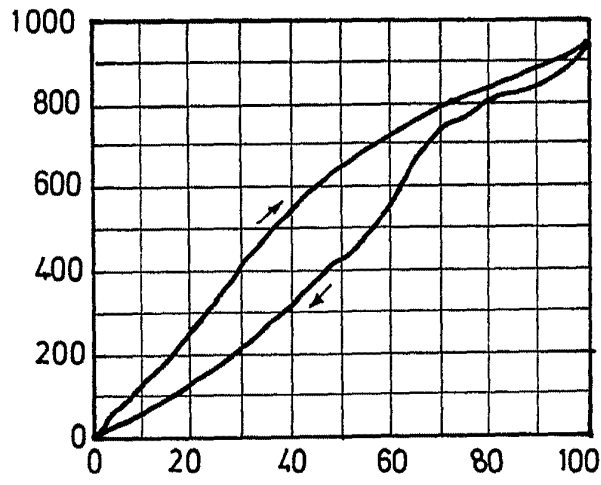


FIG. 7



6 ABR 1973  
Madrid  
BOMEZ ALBA Y CAÑAS  
w. g. Firmado: E. Bañales

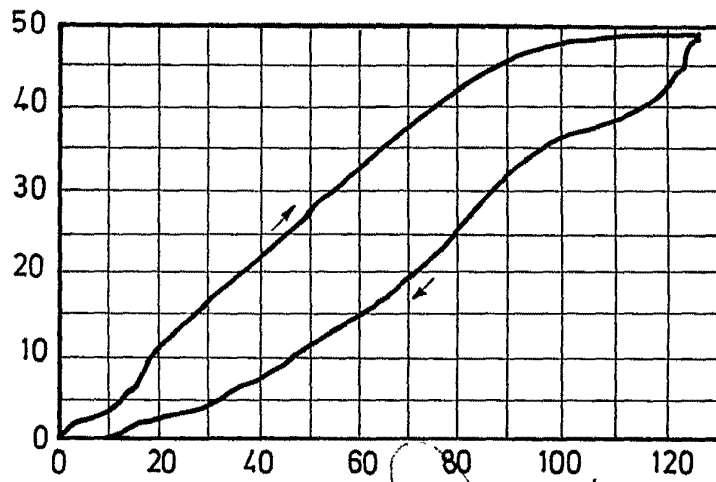
FIG. 8



10  
26 ABR. 1971

ESCALA  
VARIABLE

FIG. 9



Madrid 26 ABR. 1971

GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ  
n.º. Firmador: F. Hernández Ruiz