

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE C09  
SUBCLASE D

P.- 42.882

Docket Nº d-4603



371895

## Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de CELANESE COATINGS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Federal Land Bank Building, 224 East  
Broadway, Luisville, Kentucky, Estados Unidos de América.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA APLICACION DE UN RECUBRIMIENTO  
PROTECTOR Y DECORATIVO A UNA SUPERFICIE". (Clase Interna-  
cional C09d).

27.9.69.

50 SEP.



Esta invención se refiere a la aplicación de recubrimientos protectores y decorativos en superficies y especialmente a las superficies de automóviles.

5 Las resinas acrílicas han encontrado una amplia aplicación como base de las composiciones de recubrimientos especialmente en la industria automotriz en la cual se emplean sistemas de dos recubrimientos. En un sistema se emplea una laca que consiste de un polímero termoplástico acrílico en una solución orgánica  
10 de disolvente y produce un recubrimiento de capa superior el cual puede terminarse en una amplia gama de colores con mucho brillo pero que tiene desventajas, en particular una mala resistencia a los productos químicos y una tendencia para mostrar agrietamientos y hendiduras. En el otro sistema se emplea una resina acrílica de termofraguado y el recubrimiento después de su endurecimiento muestra una elevada resistencia a los  
15 productos químicos y poca o nada tendencia a agrietarse o henderse; sin embargo, los recubrimientos producidos no poseen las propiedades estéticas que muestran los recubrimientos que pueden producirse con una laca. La presente invención trata de un método para recubrir superficies con auxilio de resinas acrílicas el cual da lugar a que se obtengan recubrimientos que posean  
20 tanto una elevada resistencia a los productos químicos como poca o nada tendencia al agrietamiento o a henderse y también posea las propiedades estéticas tal como las que se habían considerado solamente obtenibles con lacas basadas en resinas termoplásticas. El procedimiento tiene valor especial en la industria automotriz pues  
25  
30

27.9.69.

371895



to que es muy eficaz para producir los terminados metálicos populares empleando composiciones que contienen pigmentos metálicos.

De acuerdo con la invención la aplicación de un recubrimiento protector y decorativo a una superficie con ayuda de un polímero acrílico se lleva a cabo por un procedimiento que comprende aplicar a la superficie una composición que comprende formadores de película incluyendo el polímero acrílico y desde 2 hasta 50 por ciento por peso de un éster de celulosa, uno o más pigmentos y un vehículo disolvente orgánico volátil para los formadores de película, secar la composición en la superficie sin recoger el recubrimiento de primera capa formado, formar en el recubrimiento de primera capa un recubrimiento superior transparente de una composición que comprende un copolímero de (a) desde 0,15 hasta 8 por ciento por peso de ácido acrílico, ácido itacónico, ácido metacrílico, ácido crotonico, un semi-éster del ácido fumárico o maléico con un alcohol saturado conteniendo desde 1 hasta 10 átomos de carbono o más de uno de estos compuesto con (b) desde 17 hasta 94.8 por ciento por peso de un monómero etilénicamente sin saturar además de (a), y (c) desde 5 hasta 75 por ciento por peso de un beta hidroxil alquil éster de uno de los compuestos mencionado en (a), siendo el total de (a), (b) y (c) 100, un agente de degradación y un vehículo disolvente volátil para dicho copolímero y calentar la superficie recubierta a, desde 82°C. hasta 204°C., durante un período suficiente para endurecer el recubrimiento transparente de la capa superior.

27.9.69.

371895



Un aspecto importante de la invención es la constitución de la composición empleada para depositar la capa primaria que se formula de manera que proporcione una película que no se entremezclará ni se disolverá con la capa de recubrimiento superior aplicada subsiguientemente y por lo anterior no permitirá que los pigmentos pasen de la capa primaria a la capa superior del recubrimiento. Sin embargo, la capa primaria seca se humedece con la composición empleada para formar el recubrimiento de la capa superior la cual se adhiere fuertemente a la capa primaria de recubrimiento. Para lograr los resultados deseados es importante la remoción rápida del disolvente de la composición que forma la capa primaria de recubrimiento y el éster de celulosa presente en la composición facilitará la liberación rápida del vehículo disolvente orgánico volátil. La aplicación de la composición por aspersion se prefiere puesto que de esta manera la remoción rápida del vapor disolvente, aun a temperaturas y presiones normales, puede lograrse y evita la formación de una película indebidamente gruesa capaz de retener el disolvente.

El éster de celulosa empleado para producir la composición formadora de la capa primaria del recubrimiento puede ser, por ejemplo, nitrato de celulosa, propionato de celulosa, butirato de celulosa, acetato butirato de celulosa o acetato propionato de celulosa o mezclas de tales ésteres, siendo el éster de celulosa preferente el acetato butirato de celulosa. El éster de celulosa preferentemente forma desde 5 hasta 20 por



ciento por peso de los sólidos formadores de película en la composición. La viscosidad del éster de celulosa puede quedar dentro de una escala de desde 0,1 hasta 2 segundos.

5 Los pigmentos que pueden emplearse incluyen los pigmentos metálicos, es decir, aluminio o bronce cobrizados, azules fierro, rojos orgánicos, marrón, silicio, talco, arcilla china y óxidos metálicos, silicatos, cromatos, sulfuros y silicatos. Los pigmentos se emplean  
10 en las proporciones comúnmente empleadas en las composiciones de recubrimiento para obtener la opacidad adecuada, por ejemplo, a un espesor de película seca de desde 0,5 milésimas hasta 3 milésimas, preferentemente de desde 0,6 hasta 1,5 milésimas. Las partículas de pigmento pueden ser figuras geométricas regulares o irregulares y sus dimensiones pueden variar en general desde 44 micrones hasta 5 micrones y quedan preferentemente dentro de la escala de desde 5 hasta 20 micrones.

15 La resina acrílica en la composición formadora de la capa primaria del recubrimiento puede ser tal como las que se emplean en las lacas acrílicas como las que se describen en la patente estadounidense número 2.860.110 o las resinas acrílicas de termofraguado tal como las que se describen en la patente estadounidense  
20 número 3.375.227. Preferentemente se emplea el mismo tipo de resina tanto en la capa primaria del recubrimiento como en las composiciones de la capa superior del recubrimiento aun cuando puede comprenderse que, en este caso, no se permite que ocurra una degradación en la  
25 capa primaria del recubrimiento antes de que se aplique  
30

371895



la capa superior del recubrimiento. En la producción de tal copolímero el monómero etilénicamente sin saturar (b) puede ser, un ejemplo, un compuesto vinil aromático con un solo grupo vinilo y libre de otros sustituyentes capaces de reaccionar con un ácido sin saturar, por ejemplo, estireno, vinil tolueno, isopropenilo tolueno, un dialquil estireno, el ort-, meta- o paracloro estireno, un bromo fluoro o ciano estireno, un vinil naftaleno, y los diversos estirenos alfasustituidos, por ejemplo, alfa metil estirenos, alfa metil para-til estireno, así como los diversos di-, tri y tetra-cloro, bromo y fluoro estirenos. Otros comonomeros etilénicamente sin saturar que pueden emplearse incluyen los ésteres acrílicos, metacrílicos y crotónicos de los alcoholes saturados, es decir, de los alcoholes metílico, etílico, propílico, isopropílico, n-butílico, iso-butílico, butílico (sec), butílico (terc), amílico, hexílico, octílico, desílico, dodecílico. Los comonomeros preferentes incluyen los ésteres de los ácidos monocarboxílicos alfa beta sin saturar de los alcoholes monohídricos saturados, los ácidos con no más de cuatro átomos de carbono, y los alcoholes con no más de veinte átomos de carbono y los compuestos vinil aromáticos monofuncionales. Sin embargo, pueden emplearse otros vinil monómeros, por ejemplo, los vinil cianuros alifáticos de no más de cuatro átomos de carbono, por ejemplo los monovinil éteres de acrilonitrilo y de metacrilonitrilo, es decir, etil vinil éter, etil metil éter, vinil butil éter, metil vinil éter y otros que no tienen más de veinte átomos de carbono, y los ésteres de alcoholes monohídri

371895

30 SE



cos sin saturar de los ácidos monobásicos saturados,  
en los cuales los alcoholes sólo contienen un grupo vi-  
nilo y los ácidos no tienen más de veinte átomos de car-  
bono, por ejemplo, vinil acetato, vinil estearato, y  
5 los ésteres alil, metalil y crotil de los ácidos propió-  
nicos butíricos y de otros ácidos. Pueden copolimerizar-  
se mezclas de los vinil monómeros con los ácidos alfa  
beta sin saturar para formar el vinil copolímero que  
contiene carboxílico. Una mezcla particularmente desea-  
10 ble es la combinación de un éster acrílico o metacríli-  
co con estireno o vinil tolueno.

Los beta hidroxil alquil ésteres típicos emplea-  
dos en los copolímeros son hidroxil propil metacrilato,  
hidroxil propil acrilato, 3-butoxi, 2-hidroxil propil acri-  
15 lato, entre muchos otros.

Entre los catalizadores que pueden emplearse  
para fomentar la polimerización del ácido monocarboxí-  
lico alfa beta sin saturar con el monómero son (b) pe-  
róxido de hidrógeno, varios peróxidos orgánicos, por  
20 ejemplo, peróxidos de ascaridol, acetilo y benzoílo, los  
peróxidos dibutirilo y dilaurilo, el peróxido de capri-  
lilo, así como los aldehídos parcialmente oxidados que  
pueden contener peróxido, ureaperóxido, peróxido del  
ácido succínico, peróxido de los ácidos grasos, por ejem-  
25 plo peróxidos del aceite de coco, peróxido esteárico,  
peróxido laúrico, y peróxido aléico, los peróxidos al-  
cohólicos, por ejemplo, hidroperóxidos de de butil ter-  
ciario y otros peróxidos tal como el hidroperóxido de  
cumeno, perbenzoato de butilo terciario, hidroxihéptil  
30 peróxido y clorobenzóil peróxido. Otros catalizadores

371895

28.9.69.



de radical libre que fomentan la reacción tal como el azobisisobutironitrilo también pueden emplearse. La viscosidad relativa de los polímeros formadores de película en las composiciones del recubrimiento pueden que  
5 dar dentro de una escala desde 1,05 hasta 1,20, siendo la viscosidad relativa el cociente obtenido dividiendo el tiempo de eflujo de una solución de 0,25 gramos de polímero en 50 milímetros de dicloruro de etileno por el tiempo de eflujo del dicloruro de etileno, midiéndose  
10 se el tiempo de eflujo de acuerdo con el procedimiento A.S.T.M.D.-445-46T, método B a 25°C., empleando un viscosímetro modificado Ostwald serie 50.

La presencia de los grupos carboxilo en el copolímero es de importancia particular ya que estos grupos carboxilo imparten al copolímero una compatibilidad  
15 singular respecto al agente de degradación, tal como una resina aminoplástica alquilada, y consecuentemente estos copolímeros producen un producto degradado con una brillantez muy elevada. Por otra parte, la ausencia de  
20 los grupos carboxilo dará por resultado la producción de productos degradables con un brillo substancialmente menor.

La presencia de los grupos carboxilo en el copolímero también es importante respecto a que imparte  
25 estabilidad al copolímero cuando el copolímero está presente en una mezcla sin curar conteniendo al agente de degradación, tal como un diisocianato. Esta característica de estabilidad es importante porque estos copolímeros por lo general se venden en admixión con el agente  
30 de degradación. Por lo tanto es de importancia pri-

371895



mordial que substancialmente nada de reacción de degradación se lleve a cabo entre el copolímero y el agente de degradación durante los períodos de embarque y de almacenamiento.

5                   Se ha encontrado que cuando se emplea un agente de degradación, tal como una resina aminoplástica alquilada y el valor ácido de los copolímeros se aproxima a cero, debe agregarse un catalizador ácido a la mezcla del agente de degradación y del copolímero con el  
10 fin de producir una mezcla de autodegradación. Sin embargo, esta mezcla no es satisfactoriamente estable. Los copolímeros no requieren catalizador ácido adicional y sin embargo son sorprendentemente estables cuando están presentes en una mezcla sin curar conteniendo  
15 al agente de degradación. Si la estabilidad de la mezcla no es de interes principal pueden agregarse algunas veces pequeñas cantidades de los catalizadores ácidos a la mezcla.

20                   El agente de degradación empleado puede ser, por ejemplo, un diisocianato, un epóxido o una aminoplástica. Las resinas aminoplásticas adecuadas incluyen los productos condensados alquilados formados por la reacción de las amino-triazinas y amino-diazinas con aldehídos. Se conoce que varias aminas y amidas se condensarán en la presencia de alcoholes con los aldehídos  
25 para formar condensados alquilados de aldehído-aminas y de aldehídoamidas. Por lo anterior, la urea, la tiourea y varias ureas sustituidas y derivados de la urea reaccionarán con los aldehídos tal como el formaldehído  
30 para formar productos condensados alquilados, por

371895



30 S

ejemplo, metilol ureas. Similarmente es bien sabido que las melamizas tal como la melamina en sí y la benzoguanamina reaccionarán con los aldehidos, particularmente el formaldehído, para formar los productos condensados melamina-aldehidos. Varias otras aminas y amidas pueden similarmente hacerse reaccionar con un aldehido, por ejemplo, el formaldehido para formar productos condensados alquilados los cuales son resinas o productos condensados de aldehido-amina o aldehido amida alquiladas. Resultan productos condensados alquilados cuando se prepara la resina de aldehido amina o de aldehido amida en la presencia de alcoholes tal como el alcohol metílico, etílico, propílico, butílico, isobutílico, octílico y decílico, formando parte el alcohol del producto resultante. En general, los productos condensados de urea o de melamina aldehido alquilados con diferentes grados de condensación pueden emplearse siempre y cuando sean solubles en los hidrocarburos aromáticos o sus mezclas con otros disolventes. Sin embargo, los productos condensados de aldehido-melamina alquilados son las resinas preferentes aminoplásticas.

Las proporciones del copolímero acrílico y del agente de degradación dependen de las propiedades deseadas de la capa final del recubrimiento que resulta al curarla a una temperatura de desde 82°C. hasta 204°C. Por lo general se prefiere que la composición polimérica contenga desde 5 hasta 50 por ciento por peso del agente de degradación y especialmente desde 20 hasta 40 por ciento por peso basado en el material formados de película.

371895



5 Ejemplos de disolventes volátiles que pueden  
 emplearse en la formulación de las composiciones de re-  
 cubrimiento de la invención son tolueno, xileno, butil  
 acetato, acetona, metil isobutil cetona, alcohol butí-  
 lico y otros hidrocarburos aromáticos, alifáticos y ci-  
 cloalifáticos, ésteres, éteres, cetonas y alcoholes que  
 se emplean convencionalmente en composiciones de recu-  
 brimiento. El criterio empleado en la selección del vehí-  
 10 culo disolvente es que no reaccionará con el material  
 formador de película y puede eliminarse fácilmente por  
 evaporación en la aplicación y procedimiento de cura-  
 ción. La cantidad de disolvente se controla para propor-  
 cionar a la composición de recubrimiento con la capaci-  
 dad de fluir o nivelarse hasta dar una superficie uni-  
 15 forme mientras se asegura una viscosidad satisfactoria  
 para el método de aplicación adoptado.

Las composiciones de recubrimiento pueden apli-  
 carse con brocha, por atomización, por inmersión, por  
 recubrimiento fluído o por otro método, pero como ya se  
 20 mencionó, se prefiere que se emplee especialmente la  
 técnica de atomizar las composiciones ya que se obtie-  
 nen de esa manera recubrimientos muy uniformes. Pueden  
 utilizarse varios métodos de atomización, por ejemplo,  
 atomización con aire comprimido, atomización electrostá-  
 25 tica, técnica de atomización caliente o atomización sin  
 aire, y los procedimientos pueden operarse manualmente  
 o con una máquina. En general, los recubrimientos, pue-  
 den ser de 0,5 hasta 2 milésimas de grosor pero se pre-  
 fiere formar una capa primaria de un grosor de 0,6 has-  
 30 ta 1,5 milésimas y una capa superior de recubrimiento

**37 1895**



de 0,8 hasta 1,3 milésimas de grosor.

Las composiciones de recubrimiento pueden aplicarse directamente al sustrato desnudo o sobre sustrato tratado o sobre un sustrato con una capa pri-  
 5 maria (por ejemplo para resistir la corrosión). La invención es de importancia particular en el recubrimien-  
 to de superficies de acero pero pueden tratarse simi-  
 larmente otros sustratos siempre y cuando no afecten perjudicialmente con las operaciones del recocido, por  
 10 ejemplo, vidrio, cerámica, asbesto, madera, plásticos (cuando sean admisibles temperaturas moderadas de co-  
 ción), y metales tal como aluminio, cobre, magnesio y aleaciones de los mismos. Después de la aplicación  
 de ambas capas se lleva a cabo la curación, como se ha  
 15 mencionado a una temperatura de 82°C. hasta 204°C., siéndola escala de temperaturas preferente de desde 107°C  
 hasta 137°C.

Se prefiere que la capa final transparente del recubrimiento sea substancialmente incolora de ma-  
 20 nera que el color de la capa primaria del recubrimien-  
 to no disminuya de manera notable. Sin embargo, en algunos casos, pueden obtenerse efectos deseables de es-  
 tilo por la adición de colores contrastes o complementarios al recubrimiento transparente. La durabilidad  
 25 provista por la capa superior del recubrimiento hace posible emplear pigmentos que hasta ahora se había con-  
 siderado poco satisfactorios debido a sus malas propiedades de durabilidad.

Los siguientes ejemplos, en los cuales las partes y los porcentajes son por peso, ilustran la in-  
 30

371895



vención; las soluciones acrílicas poliméricas empleadas en los Ejemplos se prepararon como sigue:

Solución Acrílica Polimérica A.

5

Se agregó a un reactor equipado con un termómetro, agitador, condensador de reflujo y embudo goteador un vehículo disolvente que consistía de 166 partes de n-butanol, 287 partes de tolueno y 1507 partes de acetato de etileno glicol monetil éter. Al embudo goteador se le agregó una mezcla de 868 partes de n-butil metacrilato, 812 partes de metil metacrilato, 32,8 partes de ácido metacrílico, 287,2 partes de hidroxipropil metacrilato y 40 partes de cumeno hidroperóxido. Se aplicaron calor y agitación al reactor y cuando la temperatura del vehículo disolvente llegó a 136°C. empezó la adición de la mezcla de monómero y el catalizador y se continuó durante un período de 45 minutos mientras se mantenía la temperatura entre 128°C. y 136°C. Después de dos horas de calentamiento adicional a 136°C., la viscosidad Gardner-Holdt a 25°C., de una manera de chequeo de la solución reducida a 30% de sólidos con acetato de etileno glicol monoetil éter fue de K-L. Con dos horas más de calentamiento a 136°C. hasta 137°C., la viscosidad (a 30% de sólidos), fué de P-Q y después de dos horas y 5 minutos más fue de Q-R. Se descontinuó el calentamiento y se filtró la solución polimérica. La solución resultante tenía una viscosidad Gardner-Holdt de  $Z_3 - Z_4$  a 25°C., y con 39,9 por ciento de sólidos en el vehículo disolvente empleado en la polimerización) 84.91%

10

15

20

25

30

371895



5 de acetato de etileno glicol monoetil éter, 5,53% de n-butanol y 9,56% de tolueno), un peso por litro de 1,02 kilogramos y un valor ácido sobre la base de sólidos de 17,2 y un color Gardner de 1. La viscosidad relativa del copolímero fue de 1,1434.

Solución Acrílica Polimérica B.

10 Empleando el procedimiento descrito para producir la solución A se polimerizaron 938 partes de n-Bu  
 15 til metacrilato, 878,4 partes de metil metacrilato, 39,4 partes de ácido metacrílico y 144,2 partes de hidroxipropil metacrilato en un vehículo disolvente que consistía de 166 partes de n-butanol, 287 partes de tolueno y  
 20 835 partes de acetato de etileno glicol monoetil éter empleando 45 partes de cumeno hidroperóxido como catalizador de la polimerización. La solución copolimérica resultante a 40% de no volátiles tenía un peso por litro de 1,02 kilogramos, un valor ácido de 21,2 sobre la base de sólidos, un color Gardner de menos de 1 y una viscosidad Gardner-Holdt a 25°C. de Z<sub>4</sub> - Z<sub>5</sub><sup>1</sup>. La viscosidad relativa del copolímero fue de 1,1773.

Solución Acrílica Polimérica C.

25 Empleando el procedimiento descrito para producir la solución A, se polimerizaron 938 partes de n-butil metacrilato, 878,4 partes de metil metacrilato, 39,4 partes de ácido metacrílico y 144.2 partes de hidroxipropil metacrilato en un vehículo disolvente que consis-

30

371895



tía de 166 partes de n-butanol, 287 partes de tolueno y 1507 partes de acetato de glicol monoetil éter empleando 120 partes de cumeno hidroperóxido como catalizador. La solución copolimérica resultante cuando se ajustó a 39% de no volátiles tenía un peso por litro de 1,01 kilogramos, un valor ácido sobre la base de sólidos de 18,4, un color Gardner de menos de 1, y una viscosidad Gardner-Holdt a 25°C. de T-U. La viscosidad relativa del copolímero fue de 1,0779.

10

#### Solución Acrílica Polimérica D.

Empleando el procedimiento descrito para producir la solución A, se copolimerizaron 20 partes de butil metacrilato, 30 partes de estireno, 203 partes de hidroxipropil metacrilato, 1,7 partes de ácido metacrílico y 28 partes de butil acrilato en un vehículo disolvente que consistía de 85 partes de xileno y 15 partes de n-butanol empleando 4 partes de cumeno hidroperóxido. La solución copolimérica resultante con 40% de no volátiles tenía una viscosidad Gardner-Holdt de G-H y un valor ácido sobre la base de sólidos de 14 hasta 16.

15

20

#### Solución Acrílica Polimérica E.

Empleando el procedimiento descrito para producir la solución A se preparó un copolímero de 47 partes de butil metacrilato, 37 partes de estireno, 14,75 partes de hidroxipropil metacrilato y 0,25 partes de ácido metacrílico en un vehículo disolvente que consistía

25

30

371895



de 85 partes de xileno y 15 partes de n-butanol. La viscosidad Gardner-Holdt con 45% de no volátiles de la solución polimérica a 25°C., fue de P-Q. El valor ácido sobre la base de sólidos fue de 10.

5

EJEMPLO 1.

Se preparó una base de pigmento mezclando 11,76 partes de una pasta de pigmento de aluminio, 0,25 partes de óxido de fierro amarillo de baja opacidad, 0,56 partes de una pasta de un pigmento de negro de humo y 1,70 partes de una pasta pigmento de azul de ftalocianina.

10

Se produjo la pasta de pigmento de aluminio mezclando 30,78 partes de pigmento de aluminio hecha de 65 por ciento por peso de hojuelas de aluminio recubiertas con esteárico y dispersas en espíritus minerales, 14,22 partes de xileno y 55 partes de una solución de resina de metilol melamina butilada con 60% de no volátiles en xileno y butanol, con una viscosidad Gardner-Holdt a 25°C., de O-R, un valor ácido de 0,2 - 1,0 y una tolerancia a la nafta de 200 hasta 350.

15

20

Se preparó la pasta de pigmento de óxido de fierro a partir de una arenisca de 30,25 partes de óxido de fierro de baja opacidad, 52,40 partes de la solución acrílica polimérica D con 45% de no volátiles y 17,35 partes de un disolvente de hidrocarburos alifáticos.

25

Se elaboró la pasta del pigmento de negro de humo a partir de una arenisca de 27,60 partes de la so-

30

371895



lución de resina de metilol melamina butilada anteriormente descrita, 15,78 partes de butanol y 5,91 partes de negro de humo.

5 Se preparó la pasta del pigmento de azul de ftalocianina moliendo hasta producir una arenisca de 74,67 partes de la solución de resina de metilol melamina butilada con 10,13 partes de azul de ftalocianina y 15,2 partes de un disolvente de hidrocarburos alifáticos.

10 Se mezclaron 14,28 partes de la base del pigmento con 1.52 partes de la resina de metilol melamina butilada anteriormente descrita, 9,75 partes de acetona y 3,24 partes de celulosa de acetato butirato, con una viscosidad de 1 hasta 2 segundos (Método ASIM D-1343-15 54T) un contenido de butirilo de 50%, un contenido de acetilo de 2,8%, y un contenido de hidróxilo de 2,0%, disuelta en 4,86 partes de acetona, 5,67 partes de tolueno, y 3,24 partes de acetato de etileno glicol monoetil éter. Después de una mezcla eficaz el producto se redujo hasta 14 segundos de viscosidad como se determinó por la copa Ford número 4 con aproximadamente 100 partes de tolueno para obtener una pintura de primera capa.

25 Para preparar una pintura de capa superior se mezclaron 144 partes de la solución acrílica polimérica A con 45% de no volátiles, con 58 partes de la solución de resina de metilol melamina butilada ya descrita. Se redujo la mezcla hasta 40% de no volátiles con xileno, produciendo una composición de recubrimiento transparente con una viscosidad de 28 hasta 32 segundos según se

30

37 1895



determinó con una copa Ford número 4. En seguida se agregaron aceite de pino, 5 partes y aproximadamente 50 partes de xileno para reducir la viscosidad hasta 17 segundos.

5                   Se rociaron unos paneles de acero recubiertos con una solución de fosfato patentada y resistente a la corrosión curada con la pintura de primera capa hasta un grosor de 0,5 milésimas sobre la base de la película seca. Después de un tratamiento instantáneo

10 de aproximadamente dos minutos a la temperatura ambiente se aplicó por atomización una película de 0,5 milésimas adicional de pintura nuevamente según se considera sobre la base de la película seca. Después de un

15 tratamiento instantáneo de dos minutos a la temperatura ambiente, se aplicó por atomización la pintura de la capa final transparente anteriormente descrita hasta un grosor sobre la base de la película seca de 1 milésima. Después de un período de tratamiento instantáneo de 2 hasta 5 minutos a la temperatura ambiente el

20 panel recubierto se recoció a 121°C. durante 30 minutos. El recubrimiento resultante con una apariencia metálica plateada, tenía un brillo excelente según se determina por la reflectancia de 80 hasta 95% en un medidor de brillantez Gardner. El recubrimiento mostró

25 excelentes propiedades policromáticas con uniformidad de la orientación de las partículas de aluminio. El recubrimiento tenía una excelente resistencia al ácido, una gota con 5% de ácido sulfúrico sobre la superficie pintada, cuando se evaporó hasta quedar seca, dejó de dañar la película. Fue excelente la durabilidad

30

371895



respecto a su exposición al medio ambiente perjudicándose muy poco el lustre después de 18 meses de estar expuesto.

5

### EJEMPLO 2.

10

15

De acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se prepararon pinturas plateadas para la primera capa empleando los mismos componentes en las mismas proporciones con la salvedad de que se sustituyeron con las soluciones acrílicas poliméricas B y C en vez de la solución polimérica D empleada en el Ejemplo 1. Cuando estas pinturas se rociaron sobre unos paneles de acero recubiertos con una solución de fosfato anticorrosiva, se aplicó una segunda capa y se recocieron de la manera descrita en el Ejemplo 1, se obtuvieron excelentes recubrimientos de durabilidad y apariencia estética sobresalientes.

20

### EJEMPLO 3.

25

30

A un recipiente equipado con un agitador mecánico se agregaron las substancia siguientes:

54,05 partes de una solución al 40% de un copolímero acrílico producido al partir de 97% de metil metacrilato y 3% de ácido metacrílico en una mezcla de 92% de tolueno y 8% de acetona. La solución copolimérica tenía una viscosidad Gardner-Holdt de  $Z_3$  hasta  $Z_4$  y un valor ácido de 19,9 sobre la base de los sólidos. El copolímero acrílico tenía una viscosidad relativa de 1.1172.

**371895**



24,48 partes de una solución al 20% de celulosa de acetato butirato en una mezcla de 27,5% de acetona, 43,75% de tolueno y 18,75% de acetato de etileno glicol monoetil éter. La celulosa de acetato butirato tenía un contenido de butirilo de 37%, un contenido de acetilo de 13%, un contenido de hidroxilo de 2% y una viscosidad de 2 segundos según se determinó por el método ASTM D-1343-54T;

6,85 partes de butil bencil ftalato, como el plastificante; 6,28 partes de una dispersión de 20% de hojuelas de aluminio, 11% de butil bencil ftalato, 7% de celulosa de acetato butirato como se ha descrito anteriormente, 31% de acetato de etileno glicol monoetil éter y 31% de tolueno;

0,72% partes de una dispersión de 13% de un pigmento azul de ftalocianina, 17,5% de butil bencil ftalato, 7,5% de celulosa de acetato butirato, 31% de acetato de etileno glicol éter y 31% de tolueno;

0,14 partes de una dispersión de 45% de bióxido de titanio, 6% de celulosa de acetato butirato, 24,5% de acetato de etileno glicol monoetil éter y 24,5% de tolueno;

0,1 parte de una dispersión con 18% de un pigmento orgánico rojo, 17,5% de butil bencil ftalato, 7,5% de celulosa de butirato, 28,5% de acetato de etileno glicol monoetil éter y 28,5% de tolueno; y

8,71 de acetona.

Se mezclaron estos componentes para producir una pintura de primera capa.

Se rociaron paneles de acero recubiertos con

37 1895



una solución de fosfato patentada anticorrosiva con una  
 pintura como primera capa hasta un grosor de película  
 de 0,5 milésimas sobre la base de la película seca. Des-  
 pués de un tratamiento instantáneo de dos minutos a la  
 temperatura ambiente se aplicó por atomización una ca-  
 5 pa adicional con un grosor de 0,5 milésimas, sobre la  
 base de la película seca, de pintura para la primera ca-  
 pa. Permitiendo un período de acción instantánea de 2  
 hasta 5 minutos a la temperatura ambiente, se aplicó  
 la pintura transparente para la capa superior descrita  
 10 en el Ejemplo 1 por atomización hasta dar un grosor de  
 película de 1 milésimo sobre la base de una película  
 seca. Después de una acción de cocido durante 30 minu-  
 tos a 121°C., se obtuvieron recubrimientos de color azul  
 pálido metálico con excelente brillo y notables propie-  
 15 dades estéticas y de durabilidad.

EJEMPLO 4.

Se preparó una pintura transparente para la  
 20 capa superior mezclando 144 partes de la solución acrí-  
 lica polimérica E de 45% de no volátiles con 58 partes  
 de la solución de 60% de no volátiles de metilolacri-  
 lida butilada descrita en el Ejemplo 1, Esta pintura  
 para la capa superior se aplicó por atomización hasta  
 25 un grosor de película seca de 1 milésimo sobre la pin-  
 tura de primera capa descrita en el Ejemplo 1 aplicada  
 en un substrato metálico como aquel descrito en ése  
 Ejemplo. Después de un tratamiento instantáneo de 2 has-  
 ta 5 minutos a la temperatura ambiente, se recoció el  
 30 recubrimiento a 88°C., durante 15 minutos, En seguida se

28.9.69.

371895



5            lijó el recubrimiento con lija número 600 y agua para  
             alisar el recubrimiento y eliminar las imperfecciones  
             de la superficie. Después de su enjuague con espíritus  
             minerales, se recoció el recubrimiento a 121°C., duran-  
10            te 30 minutos. El recubrimiento resultante había vuel-  
             to hacerse flúido antes de endurecerse, habiendo desa-  
             parecido las marcas de la lija y el recubrimiento final  
             tenía un efecto policromático agradable.

10            La presente solicitud, que corresponde a la  
             presentada en Estados Unidos de América, el 30 de Sep-  
             tiembre de 1.968, bajo el N° 763.972, se acoge a los be-  
             neficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Pro-  
             piedad Industrial.

15

- REIVINDICACIONES -

20            Los puntos de invención propia y nueva, que  
             se presentan para que sean objeto de esta solicitud de  
             Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los  
             siguientes:

25            1.- Un procedimiento para la aplicación de un  
             recubrimiento protector y decorativo a una superficie  
             con la ayuda de un polímero acrílico, el cual comprende  
             aplicar a la superficie una composición que comprende  
25            formadores de película incluyendo el polímero acrílico  
             y desde 2 hasta 50 por ciento de un éster de celulosa,  
             uno o más pigmentos y un vehículo disolvente orgánico  
             volátil para los formadores de película, secar la com-  
30            posición en la superficie sin recocer la primera capa



5 formada, formar sobre la primera capa una capa superior  
transparente y partir de una composición que comprende  
un copolímero de (a) desde 0,15 hasta 8 por ciento por  
peso de ácido acrílico, ácido itacónico, ácido metacrí-  
lico, ácido crotonico, un semiéster del ácido maleico  
o fumárico con un alcohol saturado conteniendo 1 hasta  
10 átomos de carbono o más de uno de estos compuesto  
con (b) desde 17 hasta 94,8 por ciento por peso de un  
monómero etilénicamente sin saturar además de (a), y (c)  
10 desde 5 hasta 75 por ciento por peso de un beta hidroxil  
alquil éster de uno de los compuestos mencionados en el  
inciso (a), siendo el total de (a), (b) y (c) 100, un  
agente de degradación y un vehículo disolvente volátil  
para dicho copolímero, y calentar la superficie recu-  
15 bierta desde 82°C, hasta 204°C. durante un período su-  
ficiente con el fin de curar o endurecer el recubrimien-  
to de la capa transparente.

20 2.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-  
vindicación 1 en el cual el recubrimiento de la prime-  
ra capa está formado a partir de una composición que con-  
tiene el copolímero de (a), (b) y (c) presente en la  
composición empleada al producir el recubrimiento de la  
capa superior.

25 3.- Un procedimiento de acuerdo con las rei-  
vindicações 1 ó 2, en el cual el recubrimiento de la  
primera capa se forma a partir de una composición que  
contiene como polímero acrílico, un polímero o copolí-  
mero de metil metacrilato y como éster de celulosa, ce-  
lulosa de acetato butirato.

30 4.- Un procedimiento de acuerdo con las rei-

30



vindicaciones 1, 2 ó 3, en el cual el recubrimiento de la primera capa tiene un grosor seco de desde 0,6 hasta 1,5 milésimas y el recubrimiento de la capa superior tiene un grosor seco de desde 0,8 hasta 1,3 milésimas.

5.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, en el cual la composición empleada para formar el recubrimiento de la primera capa contiene un pigmento metálico.

6.- Procedimiento para la aplicación de un recubrimiento protector y decorativo a una superficie.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

30 SEP. 1969

Madrid,

P.A.

Alberto de Elizaburu  
*Alta*

37 1895