

383052

26 AGO



383052

SECRETARIA DE ECONOMIA
REGISTRACION DE PATENTES
CLASE 009
SUBCLASE

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
RHEINPREUSSEN AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, domiciliada en 4102 Homberg/Ndrh., Baumstr. 31 (Alemania);
por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PINTURAS EN DISPERSION".

.....ooo000ooo.....

El invento concierne a un procedimiento para la preparación de pinturas en dispersión, por copolimerización en emulsión de ésteres de ácido fumárico de alcoholes alifáticos con compuestos vinílicos alifáticos y/o alifáticos, olefinas, o compuestos olefínicamente insaturados.

Es sabido preparar pinturas en dispersión por polimerización en emulsión de compuestos monómeros, monoinsaturados olefínicamente, de los cuales los más habituales son cloruro de vinilo, acetato y propionato de vinilo, ésteres de los ácidos acrílico o metacrílico, isobutileno y similares. Para mejorar determinadas propiedades de tales dispersiones es sabido además someter a polimerización en emulsión a una mezcla de



dichos monómeros y añadirle eventualmente plastificantes internos y/o externos, estabilizadores y sustancias auxiliares de cualquier otro tipo.

5 Entre el gran número de procedimientos conocidos se hará referencia por ejemplo al descrito en la DAS 1.092.656. Según éste, a partir de acetato de vinilo solo o de una mezcla de acetato de vinilo y maleato de di-n-butilo en la proporción 3:1 y 3:2, con ayuda de un sistema emulgente especial, se pueden obtener dispersiones de homopolímero o de copolímero, que
10 son apropiadas como pinturas.

De acuerdo con el procedimiento de la DAS 1.197.626 se pueden obtener latices de ésteres vinílicos apropiados en calidad de pegamentos o pinturas a partir de ésteres vinílicos, tales como acetato, propionato o butirato de vinilo, como monó-
15 mero principal, por polimerización en emulsión con utilización de un sistema emulgente especial. En calidad de comonómeros que son apropiados para la modificación del procedimiento, la DAS cita cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, maleato de di-n-hexilo, maleato de dibutilo y otros ésteres
20 dialcohólicos de los ácidos maleico y fumárico, así como vinil-alcoholésteres.

Si en los procedimientos conocidos precedentes se deben utilizar conjuntamente ésteres de ácido fumárico, estos son siempre un componente secundario de la mezcla de monómeros.

25 Son conocidos además polímeros o copolímeros en los cuales el componente principal monómero lo constituyen ésteres



de ácidos dicarboxílicos insaturados. De acuerdo con la Memoria de Patente Alemana 1.176.871, los ésteres de ácido fumárico de alcoholes alifáticos secundarios son polimerizados o copolimerizados de acuerdo con el procedimiento "de bloque" en presencia
5 de catalizadores formadores de radicales. Los productos de este procedimiento no son apropiados sin embargo como pinturas en dispersión.

En la 1ª solicitud adicional P 15 20 702.0 a la patente alemana precedente, se describe entre otras cosas la
10 copolimerización en emulsión de fumarato de diisopropilo con estireno en la proporción 75:25, que después de 72 horas a 90°C y de descomposición de la emulsión conduce a un copolímero blanco y sólido que no es apropiado como pintura en dispersión.

La 2ª solicitud adicional (Memoria de Publicación
15 1.520.703) a la patente alemana 1.176.871, prevé, para la preparación de homopolímeros o copolímeros a base de ésteres de ácidos dicarboxílicos alfa,beta-insaturados, utilizar los diésteres de ácido fumárico de alcoholes alifáticos terciarios, que, en comparación con los ésteres de alcoholes secundarios,
20 pueden ser polimerizados de modo esencialmente más rápido.

Una mejora adicional del procedimiento de las solicitudes adicionales precedentes es objeto de la solicitud de Patente Alemana P 16 45 212.3-44. Esta prevé, por copolimerización en bloque de los diésteres de ácido fumárico de alcoholes secundarios y/o terciarios con al menos 1% en peso de una
25 olefina, comunicar a los productos del procedimiento las propiedades necesarias para la utilización en calidad de materias primas para barnices.



Se ha encontrado ahora que se obtienen pinturas en dispersión con sobresalientes propiedades si la copolimerización en emulsión de los diésteres de ácido fumárico de alcoholes alifáticos en calidad de componentes principal con olefinas y/o compuestos vinílicos se lleva a cabo con una determinada composición de la mezcla de monómeros.

Objeto del invento es, por consiguiente, un procedimiento para la preparación de pinturas en dispersión, que se caracteriza por la siguiente composición de los compuestos de partida monómeros:

- a) 50 a 90 partes en peso de diésteres de ácido fumárico de alcoholes alifáticos terciarios y/o preferiblemente secundarios con 3 hasta 6 átomos de carbono;
- b) 1 a 10 partes en peso de una olefina con 2 a 8, preferiblemente 2 a 4, átomos de carbono.
- c) 3 a 25 partes en peso de un compuesto vinílico, preferiblemente estireno, ésteres de ácido acrílico o metacrílico, y
- d) 5 a 20 partes en peso de diésteres de ácido fumárico de un alcohol alifático primario con 4 a 8 átomos de carbono.

El invento debe ser explicado con más detalle con ayuda de los siguientes ejemplos:

EJEMPLO 1

Preparación de una dispersión de brillo mate.
En un autoclave con agitador de 2 litros se mezclan

383052

26



80 partes en peso de fumarato de diisopropilo,
5 partes en peso de estireno,
15 partes en peso de fumarato de di-n-butilo,
10 partes en peso de ftalato de di-n-butilo y
5 0,5 partes en peso de peróxido de dibenzoilo (al 75%),

y se mezcla con una solución de

3,0 partes en peso de persulfato de potasio,
2,5 partes en peso de n-octilsulfato de sodio,
2,5 partes en peso de poli(alcoholvinílico), (tipo N 50-98),
10 1,1 partes en peso de amoniaco (al 28%) en
120 partes en peso de agua.

El autoclave es barrido 3 veces con nitrógeno y es conectado con una botella de propileno mantenida a la temperatura ambiente. Se establece en el autoclave una presión de aproximadamente 10 atmósferas manométricas.
15

Bajo continua agitación con 500 vueltas/minuto, se calienta la carga a 80°C y se mantiene durante 20 horas a esta temperatura.

En este momento la viscosidad ha subido desde inicialmente 0,4 hasta 16 cP). A continuación la temperatura es elevada durante 2 horas a 95°C.
20

Después de esto se quita la conexión con la botella de propileno y se evacúa cuidadosamente el propileno en exceso desde la dispersión caliente. Después de esto se barre el autoclave 3 veces con nitrógeno y se deja enfriar. La dispersión purgada es ajustada finalmente con amoniaco acuoso a un valor de
25 pH de 7 a 8; su contenido de cuerpos sólidos asciende a aproxi-



madamente 50% en peso. Esta dispersión proporciona películas
de brillo mate y es designada en lo que sigue como dispersión A.
Esta posee una viscosidad de 26 a 29 segundos en la cubeta DIN,
de 4 mm a 20°C. Tal como lo muestra el análisis, se han incor-
porado en el copolímero aproximadamente 5% en peso de unidades
propeno.

EJEMPLO 2

Preparación de una dispersión brillante.

De acuerdo con el procedimiento del ejemplo 1 se prepara
una dispersión B con la siguiente composición:

- a) fase orgánica:
- 60 partes en peso de fumarato de di-secbutilo,
 - 20 partes en peso de estireno,
 - 20 partes en peso de fumarato de di-n-octilo y
 - 0,5 partes en peso de peróxido de dibenzoilo (al 75%)
- b) fase acuosa:
- 10 partes en peso de dodecilmencenosulfonato de sodio,
 - 3 partes en peso de per-sulfato de potasio,
 - 1,5 partes en peso de NaHCO_3 ,
 - 115 partes en peso de agua.

La dispersión B obtenida posee también un contenido de
cuerpos sólidos de aproximadamente 50% en peso y proporciona
películas con intenso brillo.

Las dispersiones A y B obtenidas según el Ejemplo 1 y 2,
son comparadas, en lo que se refiere a sus propiedades como



pinturas, con tres dispersiones C hasta E usuales en comercio.

En calidad de dispersión comparativa C se escoge un homopolímero de poli(acetato de vinilo). Esta dispersión C tenía 54% en peso de contenido de sustancias sólidas, de los cuales 10,8% en peso (6 25% referido al polímero) era de plastificante de ftalato de dibutilo. El valor de pH de esta dispersión era de 3 a 4, su viscosidad a 20°C en el viscosímetro de Höppler, de acuerdo con la norma DIN 53.015, era de 200 a 600 P, y el tamaño de partículas era de 0,5 hasta 5, preferiblemente de 1 a 3 μ .

La dispersión comparativa D es un copolímero en emulsión finamente disperso, exento de plastificante, de propionato de vinilo, con un valor de pH 7 a 9, contenido de sustancia sólida aproximadamente 50%, viscosidad en la cubeta DIN (4 mm) 12-18 s, densidad d_4^{20} aproximadamente 1,1, tamaño medio de partículas 0,1 hasta 0,2 μ .

La dispersión brillante comparativa E consiste en un copolímero de acrilato exento de plastificante y de disolvente, con aproximadamente 50% en peso de porción de sustancia sólida, valor de pH 7,5 a 9, tamaño medio de partículas, 0,1 μ , densidad d_4^{20} de la dispersión aproximadamente 1,08 densidad, del polímero aproximadamente 1,04, y con una viscosidad, determinada en el viscosímetro de Epp-recht STV, cuerpo de medición C, etapa III, de 5 - 15 P.

Se determinaron en primer lugar los puntos de formación de película y la concentración volumétrica de pigmento crítica (CVPC) de las cinco dispersiones:

383052

26 AGO



T A B L A I

Dispersión	Punto de formación de película (°C) (no pigmentado)	CVPC (%)
A	3	ca. 57,5
B	2	" 52,5
C	2	" 50
D	4	" 52,5
E	22	" 60

5

10

15

20

El punto de formación de película indica la temperatura a la que la dispersión acuosa aplicada con brocha forma todavía una película cerrada irreprochable. Por debajo del punto de formación de película se obtiene una película de pintura incoherente, frágil y blanca. La medición de esta propiedad tuvo lugar aplicando con brocha las dispersiones sobre una placa metálica, que podía ser llevada, mediante elementos de enfriamiento y de calefacción, a temperaturas entre -5 y +40°C.

Haciendo pasar por encima una lenta corriente de aire se aceleró la evaporación del agua de dispersión. La tolerancia de inexactitud de este procedimiento de medición asciende a aproximadamente $\pm 2\%$.

Para la determinación del CVPC (de acuerdo con Ind. Eng.Chem. 41 (1949) página 1.470), las dispersiones A - E son pigmentadas con TiO₂ en concentraciones crecientes, son aplicadas con brocha en forma de película y a continuación son recu-

383052



biertas con una película de barniz de resina alclídica de eleva-
do brillo con un espesor de capa perfectamente determinado. Se
midió el índice de brillo de la capa de barniz de resina alclídica,
que disminuye de modo pronunciado con la concentración volumétri-
ca de pigmento crítica de la dispersión. La tolerancia de ine-
xactitud de los valores de CVPc obtenidos es de aproximadamente
5 a 8%. El índice de brillo medido en el caso de una dispersión
que contiene 30% en peso de pigmento fué considerado igual a
100%.

Se midieron además las durezas de péndulo de las dis-
persiones A - E de acuerdo con König (DIN 53.157) después de
24 horas.

T A B L A II

Dureza de péndulo (segundos)

Dispersión	No pigmentada		Pigmentada	
	100/u	200/u	100/u	200/u
A	14	9	38	28
B	16	10	41	28
C	8	5	35	24
D	5	3	33	25
E	64	40	90	59

En calidad de pigmentos para la medición de la dureza
de péndulo, se utilizaron TiO₂ (RN 45): creta en la proporción
ponderal de aproximadamente 1:4 (CVPc = 45%).

383052

26 APR



Las dispersiones brillantes B y E fueron comparadas, en lo que se refiere a su índice de brillo, bajo 45° de acuerdo con B. Lange (pigmentadas con TiO₂/creta). (CVPc = 30%)

5

Dispersión	Índice de brillo
B	70 %
E	82 %

10

A partir de estas comparaciones y de otras numerosas más, tales como la resistencia a la abrasión en seco y en húmedo, la estabilidad frente a la bencina, al aceite Diesel y materiales similares, al agua, a los disolventes, la compatibilidad con plastificantes, agentes de espesamiento y materiales similares, resulte que: las dispersiones A y B compuestas de acuerdo con el invento no son inferiores a las dispersiones C hasta E comparables en cada caso, que se encuentran desde hace largo tiempo en el comercio, en algunas propiedades importantes para la utilización en calidad de pinturas, y son incluso superiores a éstas en otras propiedades.

15

20

Se ha de hacer observar que las dispersiones A y B obtenidas de acuerdo con los ejemplos 1 y 2 tienen una composición óptima para determinadas propiedades.

No obstante, es posible, sin dificultades mantener la proporción de los ésteres de ácido fumárico en las dispersiones de pintura de acuerdo con el invento entre aproximadamente 50 y aproximadamente 90 partes en peso en la mezcla de

383052



5 monómeros. La proporción de estireno y similares en esta mezcla puede ascender a aproximadamente 3 a 25 partes en peso y, caso de que se desee una dureza todavía mayor de las películas de pintura, se puede elevar incluso por encima de 25 partes en peso. La proporción de la olefina inferior, tal como propeno, deberá ser de 1 a 10 partes en peso, y comunica a las películas de pintura claridad y transparencia. También la proporción del fumarato de un alcohol normal alifático superior, por ejemplo n-butanol o n-octanol, puede ser hecha variar entre aproximadamente 5 y 20 partes en peso, según el grado deseado de elasticidad de la película de pintura. También, se puede regular adecuadamente su flexibilidad por una adición del plastificante externo, tal como ftalato de α -n-butilo, en proporciones de 2,5 a 15 partes en peso.

15 Tal como es sabido, es ventajoso añadir un catalizador, tal como persulfato no solamente a la fase acuosa de la carga de una copolimerización en emulsión. Tal como se describe en los ejemplos, mediante adición de un catalizador de radicales (tal como peróxido de benzoilo) a la mezcla de monómeros, se hace posible disminuir fuertemente la viscosidad de la dispersión así como su contenido de monómeros, de manera que además de una viscosidad pequeña comparable, se logran elevados contenidos de sustancia sólida en la dispersión.

25 Otras ventajas de las dispersiones de acuerdo con el invento son sus buenas estabilidades frente a la luz y al amarilleamiento, que son comprobadas en comparación con productos comerciales, así como su excelente resistencia mecánica de adhe-

383052

26



5 rencia sobre substratos de pintura de diferentes calidades, la cual hace posible, a diferencia de muchas dispersiones de pintura usuales en el comercio, recubrir satisfactoriamente capas de pintura viejas, tales como capas de pintura de resina alcidica o de pinturas al oleo. En este caso se observa una excelente adherencia de las dispersiones de acuerdo con el invento sobre el substrato viejo.

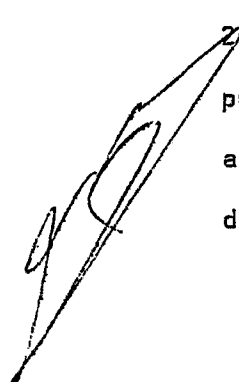
-----N O T A-----

Se reivindica como nuevo y de propia invencion:

10 1.- Procedimiento para la preparacion de pinturas en dispersion por copolimerizacion en emulsion de esteris monomeros de acido fumarico de alcoholes alifaticos con compuestos vinilicos alifaticos y/o aromaticos, olefinas o compuestos olefinicamente insaturados, eventualmente en presencia de plastificantes externos, estabilizadores y sustancias auxiliares

15 de cualquier otro tipo, caracterizado por la siguiente composicion de la mezcla de monomeros: a) 50 a 90 partes en peso de diesteres de acido fumarico de alcoholes alifaticos terciarios y/o preferiblemente secundarios con 3 a 6 atomos de carbono;

20 b) 1 a 10 partes en peso de una olefina con 2 a 8, preferiblemente 2 a 4, atomos de carbono; c) 3 a 25 partes en peso de un compuesto vinilico, preferiblemente estireno, esteris de acido acrilico o metacrilico; d) 5 a 20 partes en peso de diesteres de acido fumarico de un alcohol alifatico primario con 4 a 8



383052



átomos de carbono.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por la siguiente composición de la mezcla de monómeros: 80 partes en peso de fumarato de diisopropilo; 5 partes en peso de estireno; 15 partes en peso de fumarato de di-n-butilo; 1 a 10 partes en peso de propeno; 10 partes en peso de ftalato de di-n-butilo.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por la siguiente composición de la mezcla de monómeros: 60 partes en peso de fumarato de di-sec-butilo; 20 partes en peso de estireno; 20 partes en peso de fumarato de di-n-octilo, 1 a 10 partes en peso de propeno.

4.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PINTURAS EN DISPERSION.

15 Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 AGO. 1970

J. Manó