

U.S. Serial No. 158.524
Case No. 71-41-SPA
EX-GB-II

403615

Nº 403.615

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

ROHM AND HAAS COMPANY

entidad norteamericana, domiciliada en
Independence Mall West, Filadelfia, Pen-
silvania 19105, U.S.A., relativa a:

**"METODO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION
DE RECUBRIMIENTO"**

Inventores: Joseph David Scott y Gabriel Louis
DeFonnesco

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº
158.524 de fecha 30 junio 1971.

BAD ORIGINAL

Int. Cl. ² : <u>C09D</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a la preparación de composiciones de recubrimiento y pintura, basadas en una dispersión acuosa de polímeros de ésteres acrílicos, - - - - -

5. Se utiliza una amplia variedad de productos y pinturas de recubrimiento, basados sobre dispersiones acuosas de ésteres de polivinilo, poliacrilatos o polimetacrilatos, y que contienen los pigmentos usuales, tales como TiO_2 , óxido de zinc o pigmentos coloreados, entre otros, para pintar
10. madera o superficies metálicas, las fachadas de edificios y aún para la fabricación de papeles recubiertos. Los productos basados en dispersiones de ésteres polivinílicos, por ejemplo los basados en acetato o propionato de vinilo, que contienen pigmentos y/o los aditivos usuales fluyen particularmente bien cuando contienen alcoholes polivinílicos como un coloide protector. - - - - -
- 15.

20. Las composiciones de pinturas y recubrimientos basados en dispersiones acuosas de poliacrilatos o polimetacrilatos finamente divididos, fluyen y se igualan o emparejan generalmente considerablemente menos bien que los productos correspondientes basados en dispersiones de ésteres de polivinilo, que contienen alcohol polivinílico como un

coloide protector. Para los fines de mejorar esta propiedad se han ensayado espesadores, tales como alcohol polivinílico, ésteres de celulosa, tales como metil, carboximetil, o hidroxietil-celulosa, y poliacrilatos, tales como poliacrilato de sodio. Mediante estos expedientes, se obtienen pinturas de ésteres poliacrílicos de base agua, que fluyen y emparejan un poco mejor, pero tales aditivos no logran las cualidades de flujo y emparejamiento de las dispersiones basadas en ésteres polivinílicos que contienen alcohol polivinílico introducido antes de la polimerización por emulsión, del éster vinílico. - - - - -

En general, por esta razón, se ha añadido frecuentemente caseína a las composiciones acuosas de pinturas o de recubrimiento basadas en dispersiones acuosas de poliacrilatos o polimetacrilatos alquídicos. De esta manera, las composiciones de pinturas y revestimientos se obtienen de modo que se extiendan tan bien como los productos correspondientes basados sobre dispersiones de éster de polivinilo, pero la caseína usada es un producto natural, cuyas propiedades están sometidas a variaciones y, cuando se trata de la manera usual por los álcalis, tienen una tendencia a descomponerse y a ser contaminadas por microorganismos. - - -

Se ha propuesto (véase la Patente Belga 727.987) que se añada a las pinturas y composiciones de recubrimiento que tienen una base de dispersiones acuosas de poliacrilatos o polimetacrilatos que contienen los pigmentos usuales y emulsificadores aniónicos y/o no iónicos, para lograr

el flujo mejorado y las propiedades de emparejamiento, lo siguiente: - - - - -

5. (A) un metal alcalino o una sal de amonio de un ácido graso (C₁₂-C₂₀) que tienen insaturación mono-olefínica, y/o aceite rojo de Eavo; - - - - -

(B) Un producto de la adición de 20 a 30 moles de óxido de etileno, a un alcohol graso (C₁₄-C₂₀) que tiene insaturación mono-olefínica; y - - - - -

10. (C) un homopolímero de N-vinil-pirrolidona (NVP) de un copolímero soluble en agua de NVP y desde 10-45% en peso de un éster vinílico, tal como acetato vinílico o propionato vinílico, basado sobre el peso del copolímero, teniendo los polímeros NVP valores de K (determinados de acuerdo a H. Filzentscher, "Cellulose Chemie, vol. 13, 15. (1932), página 58), entre 60 y 120, particularmente entre 80 y 100. La proporción de tal polímero NVP que se usó en la pintura o composición de recubrimiento es en general de 1-5% en peso de la composición. - - - - -

20. Según la invención se provee un método de preparación de una composición de recubrimiento, que contiene una dispersión acuosa de un polímero estérico acrílico y uno o más emulsionantes aniónicos y/o no iónicos, caracterizado porque se incorpora en la composición, como espesador, desde 1% a 5% en peso, basado sobre el peso total de la composición, de un copolímero soluble en agua de 55 a 95% en pe- 25.

so de N-vinil-pirrolidona y 45 a 5% en peso de etil-acrilato. - - - - -

Las realizaciones preferidas de la invención demuestran que pueden obtenerse mejoras en el flujo y en el emparejamiento o alineado en las composiciones acuosas pigmentadas de recubrimiento, y especialmente en las pinturas de base agua, que se basan en polímeros alquil-poliacrilatos o polimetacrilatos de emulsión, como el componente primario de ligado, mediante la adición de cerca de 0,1% a 5% en peso, con base en el peso de la composición de revestimiento, de un copolímero soluble en agua de NVP y desde 5 a 45% en peso basado sobre el peso del copolímero, de etil-acrilato (EA) que tiene un valor de K en la escala de 50 a 130. Los copolímeros preferidos tienen un valor K en la escala de 75 a 110. Cuando los copolímeros NVP/EA se usan para este fin, se ha encontrado sorpresivamente innecesario añadir una sal de un ácido graso olefinicamente insaturado (C₁₂-C₂₀), tal como oleato sódico y un condensado de 20 a 30 moles de óxido de etileno con un alcohol graso olefinicamente insaturado (C₁₄-C₂₀), tal como el alcohol obtenido a partir de aceite espermacético, como sería necesario cuando se añaden copolímeros NVP/vinil-éster, de acuerdo con la Patente Belga 727.987. - - - - -

Además, las realizaciones preferidas de la presente invención muestran no solo flujo y emparejamiento o igualdad mejorados, comparados con las composiciones poliméricas dispersadas acril-estéricas, preparadas con los espes-

II

5. dores convencionalmente usados de hidroxietilcelulosa cuando el tamaño de la partícula polimérica dispersa está en la escala de cerca de 0,35 micrones hasta cerca de 1 micrón, sino también que las composiciones novedosas espesadas preferidas muestran aún alguna mejora en el emparejamiento, cuando el tamaño de la partícula dispersa polimérica es tan bajo como 0,1 a 0,35 micrones, en la cual escala los espesadores etéricos de celulosa proporcionan propiedades reológicas pobres. - - - - -

10. Para la preparación de las nuevas composiciones de recubrimiento y pinturas, puede usarse dispersiones acuosas de ésteres poliacrílicos y/o ésteres polimetacrílicos típicos, convencionalmente usados para preparar pinturas y otras composiciones de revestimiento, los cuales poliacrilatos o polimetacrilatos se obtienen en general a partir de la polimerización en emulsión de uno o más ésteres del ácido acrílico y/o metacrílico, con alcoholes de 1 a 8 átomos de carbono, opcionalmente con otros comonomeros. Se usan preferiblemente los polímeros obtenidos a partir del metilmetacrilato, el butil-acrilato-terciario, y el n-butyl-acrilato, isobutil-acrilato, 2-etil-hexil-acrilato y/o etil-acrilato. Los comonomeros frecuentemente polimerizados en cantidades en la escala de 10-45% en peso con respecto al peso del copolímero, son entre otros, los ésteres de vinilo, por ejemplo, el acetato de vinilo o el propionato; los compuestos vinil-aromáticos, por ejemplo estireno o vinil-tolueno; los haluros de vinilo, tales como cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno; y los nitrilos de alfa, beta-

15.

20.

25.

9. -olefinicamente insaturados ácidos monocarboxílicos, especialmente los acrilonitrilos. Puede usarse cantidades pequeñas, por ejemplo de 1 a 10% en peso del copolímero, de los ácidos mono- y di-carboxílicos que tengan insaturación alfa,beta-mono-olefínica, y que tengan de 3 a 5 átomos de carbono, tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, y el ácido maleico, así como sus amidas, y las N-metilol-amidas, - - - - -

10. Las dispersiones poliacrilato o polimetacrilato acuosas pueden prepararse de la manera usual, usando los catalizadores convencionales de radical libre, tales como un metal alcalino, o persulfato amónico, con o sin la adición de los emulsificadores acostumbrados, bien sean aniónicos o no iónicos. Las dispersiones poliméricas preparadas por polimerización en emulsión de los monómeros, preferiblemente se dispersan finamente, y exentas o bajas en contenido de coloides protectores distintos de el NVP/EA copolimérico que se usa. El tamaño de la partícula del polímero en la dispersión puede ser desde cerca de 0,1 micrones a cerca de 1 micrón. Sin embargo la mejora más sorprendente en flujo y emparejamiento, se obtiene cuando el tamaño promedio de la partícula del polímero acrílico disperso está entre cerca de 0,35 a 0,55 micrones. El contenido de coloides protectores distintos al copolímero NVP/EA de la presente invención, está preferiblemente por debajo del 2% en peso. El contenido de polímero acrílico sólido está generalmente entre 40 a 60%. - - - - -

15.

20.

25.

Los pigmentos usuales y aditivos pueden usarse en las nuevas composiciones de pintura y recubrimiento, por ejemplo TiO_2 , óxido de zinc, plomo blanco, carbonato de calcio, caolín, talco, yeso, etc., en las cantidades usuales.

5. Los pigmentos o rellenos se presentan generalmente en una proporción entre 5 y 60%, preferiblemente entre 10 y 40% en peso, relativo al peso de la pintura o composición de recubrimiento. Puede también incluirse las cantidades usuales de otros aditivos suplementarios, tales como por ejemplo, agentes dispersantes, agentes ablandantes, y agentes anti-espuma. - - - - -
- 10.

Los productos de recubrimiento y pintura preferidos, obtenidos de acuerdo con la presente invención, no presentan problemas de almacenamiento y poseen excelente comportamiento al flujo y al emparejamiento en el recubrimiento y esparcido. Sus propiedades de flujo y emparejamiento son por ejemplo comparables a los de las pinturas basadas en dispersiones de éster de polivinilo que contiene alcohol polivinílico como un coloide protector; son superiores en relación a su resistencia a la saponificación. En comparación con las pinturas basadas sobre dispersiones acuosas de polímeros de ésteres acrílicos que contienen los coloides protectores usualmente empleados, especialmente la hidroxietil-celulosa que es la de más amplio uso, las composiciones de recubrimiento mejoradas de la presente invención tienen buen flujo y emparejamiento, especialmente sobresaliente cuando el tamaño promedio de la partícula polimérica es de cerca de 0,35 a 0,55 micrones. Son también mucho menos

- 15.
- 20.
- 25.

sensitivas al ataque fungoso que los productos para pinturas basados ahora en ligadores similares que contienen caseína,

- Las composiciones pigmentosas usadas en pinturas caseras para interiores y exteriores, comprenden usualmente pigmentos blancos encubridores, obteniéndose otros tintes y colores ordinariamente por mezcla de otros pigmentos coloreados para pinturas, con los pigmentos blancos. Cualquiera de los pigmentos inorgánicos y orgánicos, lacas pigmentosas, colorantes insolubles y otra materia colorante durable usada ordinariamente en la formulación de pinturas exteriores durables, barnices, esmaltes y lacas, pueden usarse para pigmentar las composiciones para pinturas de la invención.
9. Pigmentos blancos típicos útiles para encubrir son: dióxido de rutilo-titanio, dióxido de titanio anatasa, óxido de zinc, 10. óxido de zinc plumbizado, sulfuro de zinc, titanato de plomo, óxido de antimonio, óxido de zirconio, plomo blanco, silicato de plomo básico, litopón, litopón titanado, pigmento titanio-bario, pigmento titanio-calcio, y pigmento titanio magnesio. Los pigmentos de dióxido de titanio se prefieren 15. ordinariamente. - - - - -
- 20.

- Aunque la pigmentación indicada puede ser únicamente de pigmentos encubridores primarios, es económicamente impráctico usar únicamente pigmentos primarios a la alta concentración volumétrica del pigmento indicado. Como es 25. práctico ordinaria en la formulación de pinturas, el pigmento total consiste usualmente en pigmentos primarios encubridores extendidos con extendedores pigmentos bien conocidos,

- tales como carbonato de calcio, blanqueadores de dorado, talco, baritas, silicatos de magnesio, silicatos de aluminio, tierra diatomáceas, arcilla, asbestina, sílice y mica. Las proporciones relativas del pigmento blanco primario, y
5. el extendedor del pigmento en la mezcla pigmentosa puede ser ampliamente variado, pero usualmente el pigmento primario de encubrimiento está presente a una concentración volumétrica del pigmento que proporciona la capacidad deseada de recubrimiento de la pintura, o encubrimiento, y el pigmento extendedor está presente en una cantidad que proporciona a la pintura la concentración volumétrica pigmentosa total deseada. Los pigmentos primarios y los pigmentos extendedores varían ampliamente en densidad, pero las pinturas blancas ordinarias para casas y los tintes claros de
10. las mismas, tienen una composición pigmentosa en la cual el pigmento extendedor está presente en proporción por peso de 0,4 a 4 partes por parte del pigmento primario encubridor.-
- 15.

- Los pigmentos pueden dispersarse en el vehículo acuoso de la pintura por cualquiera de las técnicas bien conocidas de dispersión de pigmentos en la formulación de la pintura, tales como molido por rodillos, molido con bolas o guijarros, molido con arena, por técnicas de dispersión en mezcladores de paletas, por mezclado en el mezclador de "amasijo" Werner-Pfleiderer, y otras técnicas de pastas pigmentosas. La composición del pigmento se dispersa preferentemente en presencia de un agente acuorpante coloidal hinchable, y un agente auxiliar de superficie, además de los agentes superficiales presentes para estabilizar las disper
- 20.
- 25.

- siones poliméricas. Los agentes de superficie auxiliares para dispersar la composición pigmentosa pueden ser no-iónicos, aniónicos, o catiónicos, preferiblemente del tipo soluble en agua. La selección de los agentes de superficie dispersantes ha de ser acertada para proporcionar compatibilidad y no-reactividad con los agentes activos de superficie estabilizantes de la dispersión polimérica. El agente de superficie para dispersar la composición pigmentosa puede ser igual o diferente de los agentes estabilizadores del polímero.
5. Ordinariamente una concentración de hasta el 2% del agente de superficie auxiliar de dispersión del pigmento, basado sobre el peso de la composición pigmentosa, es adecuado, siendo la concentración preferida de 0,1% a 1% en la base indicada. Se prefiere que la cantidad total del agente de superficie dispersante del pigmento, y los agentes de superficie estabilizantes del polímero no excedan el 10% basado sobre el peso total de los sólidos poliméricos. - - - -
- 10.
- 15.

- Las características reológicas de la pintura pueden variarse para llenar las necesidades de aplicación. La presencia de unidades combinadas de ácido carboxílico en los copolímeros de ésteres acrílicos son útiles para alterar las características reológicas, particularmente cuando los sustituyentes carboxílicos se hacen reaccionar con hidróxido de amonio para formar el carboxilato de amonio del copolímero estérico. La pintura de dispersión acuosa se ajusta ordinariamente a un estado alcalino de 7,5 a 10 pH, con hidróxido de amonio. - - - - -
- 20.
- 25.

Otro componente subsidiario deseable que está presente preferiblemente en la composición de pintura de dispersión acuosa, es un agente anti-congelante orgánico, volátil, soluble en agua, que proporciona estabilidad congelante-descongelante a la pintura acuosa. El etilén-glicol es especialmente útil para esta finalidad, a concentraciones de hasta cerca del 5% en peso de la composición total. Pueden usarse otros glicoles y poliglicoles para esta finalidad. - - - - -

10. Las composiciones de pinturas de dispersión acuosa, que contienen agentes de superficie, producen generalmente espuma a menos de que la selección de los dispersantes se enderece hacia especies inherentemente no formadoras de espuma. Los agentes anti-espumosos se incluyen ordinariamente en la formulación de pintura acuosa para minimizar el espumado. Alcoholes de alto punto de ebullición, poliglicoles, siliconas líquidas y otros agentes anti-espumosos bien conocidos en el arte de los recubrimientos, pueden incluirse en la composición como un componente subsidiario. - - -

20. Como en las pinturas y esmaltes convencionales formulados a partir de aceites secantes y de resinas alquídicas, las pinturas cohesionadas provenientes de la composición de la invención pueden exhibir ataque a los hongos, y en consecuencia, es además deseable incluir un preservativo o agente fungicida en la pintura. Cualquiera de los agentes preservativos bien conocidos usados en las formulaciones de pinturas, pueden usarse en sus proporciones pequeñas efecti

25.

vas usuales. - - - - -

Las composiciones para pinturas de esta invención son ordinariamente adecuadamente flexibles de modo que la plastificación de la poli-mezcla polimérica es innecesaria.

5. Sin embargo, pueden incluirse plastificadores subsidiarios en la composición en una proporción menor de hasta 10% en peso del polímero, preferiblemente no más del 5%. Pueden usarse plastificadores estéricos no volátiles, por ejemplo, los fosfatos, tales como fosfato tricresilo, y los ftalatos tales como dibutil-ftalato, o los poliésteres poliméricos o plastificadores alquídicos. - - - - -
- 10.

- Aunque el contenido total en no volátiles, de la composición de la pintura de dispersión acuosa, designado ordinariamente como contenido en sólidos, puede variar ampliamente, es deseable que el contenido en no-volátiles sea al menos del 30% en peso, a fin de que se aplique una cantidad práctica de pintura por recubrimiento. La pintura acuosa puede formularse satisfactoriamente con un contenido en no-volátiles tan grande como el 70%, pero a esta concentración es necesario ordinariamente el adelgazamiento con agua para una aplicación satisfactoria. El contenido preferido en no-volátiles es desde cerca del 40% al 60% en peso. - -
- 15.
- 20.

- La viscosidad de la composición de pintura de dispersión acuosa puede también variarse ampliamente. Una viscosidad estomer de cerca de 70 a 100 K.U., a 25°C, es una consistencia deseable para aplicación inmediata con brocha.
- 25.

Esta no es una característica crítica, ya que la pintura puede ulteriormente modificarse satisfactoriamente con agentes tixotrópicos de control para dotar a la composición con características de no-goteo, con las características adecuadas de desprendimiento de la brocha. - - - - -

Al preparar las pinturas de base agua, las formulaciones preferidas caen generalmente dentro del alcance de la siguiente formulación, en el cual los porcentajes indican el contenido de sólidos. - - - - -

10.	<u>Materiales</u>	<u>Porcentaje en Peso</u>
	Polímero de éster acrílico disperso en agua	10 a 30
	Composición pigmentosa	15 a 55
15.	Estabilizante y agentes de superficie dispersantes	0,1 a 2,5
	Agente acuorante o de control reológico - copolímero NVP/EA	0,1 a 5,0
	Agente anti-congelante, por ejemplo etilenglicol	0 a 5
20.	Agente anti-espumante, por ejemplo polipropileno-glicol	0 a 2
	Preservativo fungicida	0 a 1,0
	Hidróxido de Amonio, a un valor de pH de 7,5 a 10 Agua, el resto para hacer 100.	

25. La concentración volumétrica del pigmento es preferiblemente desde 15% a 65%. El total de los agentes de superficie dispersantes y estabilizantes, es una cantidad no

mayor de 10% basado sobre el peso del polímero de éster acrílico disperso insoluble en agua. - - - - -

Las nuevas composiciones son interesantes principalmente para la preparación del llamado pinturas "acatinadas" y pinturas de alto lustre. Son, por otra parte, útiles para papel de recubrimiento, productos textiles, y cuero. -

Las características de flujo y emparejamiento de las composiciones de revestimiento pueden determinarse por el uso de un aparato que tiene un embobinado helicoidal de un alambre fino (0,5 mm de diámetro) en el cual las convoluciones adyacentes están separadas 2 mm. Una película líquida de la pintura se extiende sobre un plato de vidrio a un espesor de cualquier número de micrones deseado, tal como 5 micrones. El embobinado helicoidal de alambre se pasa a través del recubrimiento, y tiene el mismo efecto que una brocha de pintura, con la diferencia que el intervalo entre las cerdas (que es en este caso las vueltas del helicoidal) está bien definido. Las estrías formadas por la hélice en la película de pintura permanecerá visible, o desaparecerá durante el secado, por ejemplo 30 minutos a 25°C, de acuerdo a las características de "flujo y emparejamiento" de la pintura. La indicación del mejor flujo y emparejamiento se hace por el número "1", que designa la situación en la cual las estrías desaparecen completamente al secarse, se da el valor de 2 en el caso de que el 70% de las estrías desaparecen al secarse, el valor de 3 se atribuye cuando solamente el 30% de las estrías desaparecen,

5. y el valor de 4 designa la situación en que todas las estrigaciones permanecen visibles al secarse. El valor de esparcimiento 1 corresponde entonces a una capacidad excelente para fluir y emparejar, de la pintura producida, correspondien- do de el valor 4 a una capacidad muy pobre de esparcimiento. -

Las partes y porcentajes en los ejemplos siguientes son en peso, a menos que específicamente se indique otra cosa. - - - - -

EJEMPLO 1

10. A 100 partes de una dispersión acuosa (pH 7,5-9) de 50% de una emulsión copolimérica de 47% de n-butil-acrilato (BA), 49% de estireno (S), 2,5% metil-metacrilato (MMA), y 2,5% acrilamida (AM) preparada de manera convencional, usando como un emulsificador 0,1 partes de un producto de condensación de 40 moles de óxido de etileno y 1 mol de 15. terc-octil-fenol, y que tiene un tamaño promedio de partícula de cerca de 0,4 micrones, se añaden 10 partes de una solución acuosa que contiene 30% de un copolímero de 20. partes de EUP y 20 partes de etil-acrilato (EA), que tiene un valor para K de 84. La dispersión resultante se formuló con una dispersión pigmentosa para formar una pintura. Después de una homogeneización total, se obtiene un producto estable para pintura, fácil de almacenar, apropiado para pinturas de alto lustre, y que posee excelente flujo y empa- 25. rejamiento, como se indica por el ensayo del alambre helicoidal de 1. - - - - -

Ejemplo Comparativo (a). Se repitió el Ejemplo 1, pero se cambió al copolímero NVP/EA. El producto para pintura así obtenido, tenía un valor de esparcimiento de 1, pero la viscosidad de la pintura es demasiado baja. - - - - -

5. Ejemplo Comparativo (b). Se repitió el Ejemplo 1, pero se reemplazó el copolímero NVP/EA por una cantidad correspondiente de hidroxietil-celulosa. La pintura obtenida tenía un valor de esparcimiento 2-3. - - - - -

EJEMPLO 2

10. Se mezclaron 30 partes de una dispersión acuosa que contenía 90% de un copolímero de 49% de n-butil-acrilato, 40% de estireno, 1,5% de ácido acrílico y 1,5% de metacrilamida que tenía un tamaño promedio de partícula de 0,3 micrones, y preparada por copolimerización en emulsión, usando un iniciador persulfato pero menos del 0,1% basado sobre los monómeros, del emulsificador usado en el Ejemplo 1, con 61 partes de agua que contenían 0,1 partes de NaOH; se añaden entonces 100 partes de caolín, 0,3 partes de poliacrilato sódico (agente dispersante), y 10 partes de solución acuosa al 30% de un copolímero de 70 partes de NVP y 20. 30 partes de etil-acrilato, que tiene un valor de K de 107. Después de una homogeneización efectuada dentro de la mezcla a alta velocidad, se obtiene una masa muy fluida, particularmente bien adecuada para recubrimiento de papel. El va
25. lor de esparcimiento es de 1-2. - - - - -

Ejemplo Comparativo (c). Siguiendo el modo de operar del Ejemplo 2, pero reemplazando la solución del copolímero NVP/EA por 20 partes de una solución al 2% de metilcelulosa se obtiene una composición aterronada de recubrimiento, que tiene un valor de esparcimiento de 4. - - - - -

5.

EJEMPLO 3

100 partes de una dispersión acuosa que contenía 46% de un copolímero del 27% de MMA, 20% de vinil-acetato, y 53% de EA, que tiene un tamaño promedio de partícula de 0,3 micrones, preparada por copolimerización en emulsión mediante el proceso del Ejemplo 1 (d) de la patente estadounidense 3.083.172 se mezcló con 0,5 partes de solución de NaOH al 1,0 N, y 75 partes de una mezcla de 50 partes de rutilo, 15 partes de una solución que contenía polifosfato sódico al 2% y 10 partes de una solución que contenía 30% de un copolímero de 65 partes de NVP y 35 partes de EA que tenía un valor de K de 108. Se añade entonces 0,5 partes de un agente silicona comercial anti-espumante. Después de homogeneizar muy bien se obtiene una pintura que es fácil de almacenar y apropiada para formulación de pinturas de alto lustre que tiene un valor de esparcimiento de 1. - - - - -

10.

15.

20.

Ejemplo Comparativo (d). Se repitió el Ejemplo 3 reemplazando las 10 partes de NVP copoliméricas en solución, bien sea con

25. (a) 20 partes de una solución acuosa que contiene

2% de metil-celulosa,

(b) 25 partes de una solución acuosa que contiene 4% de hidroxietil-celulosa, o

5. (c) 10 partes de una solución acuosa que contiene 8% de poliacrilato de amonio;

obteniéndose en cada caso una pintura que tiene un valor de espesación de 2-3. - - - - -

EJEMPLO 4

10. Con composiciones de pinturas para interiores A y B, se prepararon moliendo durante 15 minutos, en un disol-
vador Cowies, una mezcla de los cuatro primeros materiales
enumerados en la siguiente tabla, y luego combinando la me-
zcla con los ingredientes restantes, con agitación apropia-
da: - - - - -

15.	<u>Molienda</u>	<u>Pintura A</u>	<u>Pintura B</u>
	Sal sódica del copolímero diisobuti- leno/anhidrido maleico en relación molar 1:1	11,0 lb	11,0 lb
	Desespumantes	2,0	2,0
20.	Propilen-Glicol	67,0	67,0
	TiO ₂	275,0	275,0
	Mezclados		
	Propilen-Glicol	85,5	85,5

	<u>Molienda</u>	<u>Pintura A</u>	<u>Pintura B</u>
5.	Dispersión acuosa de sal amónica de un copolímero de emulsión de 37,5% de etil-acrilato, 4,5% de butil-acrilato, 56% de metil-metacrilato, y cerca de 2% de ácido metacrilato (46,5%) ^a	590,5	590,5
	Desespumante	4,0	4,0
	Succinato fenil-mercurico	1,0	1,0
	Butil-Celosolve	27,5	27,5
10.	Sulfosuccinato Dicapril-sódico	2,0	2,0
	Hidroxietil-celulosa (Cellosize GP-440) (2,5%)	-	40,0
	Copolímero de 20% de etil-acrilato, y 80% de N-vinil-pirrolidinonas (15%)	34,0	-
15.	Agua	28,4	22,4

^aTamaño de Partícula (90% 0,35 micrones \pm 0,04
(10% 0,16 micrones)

Las características de viscosidad y flujo y contenido de espesador de las pinturas, son como sigue: - - - -

	<u>Pintura A</u>	<u>Pintura B</u>	
20.	Unidades Krebs Iniciales (KU)	68	68
	KU Equilibradas	72	77
	Viscosidad ICI	1,45	1,05
25.	Flujo y Emparejamiento por aplicación a brocha	VG+	G

II

	<u>Pintura A</u>	<u>Pintura B</u>
Espeador de secado, lb/100 galones	5,1	1,0

VG = Muy buena; G = Buena

5. (A los efectos oportunos se señala que 1 lb equivale a unos 0,453 kg y que un galón equivale a unos 3,78 l).

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

10. 1.- Método de preparación de una composición de recubrimiento, que contiene una dispersión acuosa de un polímero estérico acrílico de emulsión y uno o más emulsificantes aniónicos o no iónicos, caracterizado porque se incorpora en la composición, como espesador, desde 0,1% a 5% en peso, basado sobre el peso total de la composición, de un copolímero soluble en agua de 55 a 95% en peso de N-vinil-pirrolidona y 45 a 5% en peso de etil-acrilato. - - - -
15. 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque se dispersa un pigmento en la composición. - - -
20. 3.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque la cantidad de pigmento es de 5 a 60 por ciento en peso basado en el peso de la composición de recubrimiento.

4.- Método según la reivindicación 3, caracteriza do porque la cantidad de pigmento es de 10 a 40 por ciento en peso basado en el peso de la composición de recubrimien to. - - - - -

5. 5.- Método según cualquiera de las reivindicacio nes 1 a 4, caracterizado porque el tamaño medio de particu la del polímero estérico acrílico es del orden de 0,35 a 0,55 micras. - - - - -

10. 6.- Método según la reivindicación 5, caracteriza do porque el tamaño medio de partícula del polímero estéri co acrílico es del orden de 0,1 a 0,35 micras. - - - - -

7.- Método según cualquiera de las reivindicacio nes anteriores, caracterizado porque el copolímero soluble en agua tiene un valor k de 50 a 130. - - - - -

15. 8.- Método según cualquiera de las reivindicacio nes anteriores, caracterizado porque el copolímero soluble en agua tiene un valor k de 75 a 110. - - - - -

9.- "MÉTODO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE RECUBRIMIENTO". - - - - -

20. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintitres hojas folia-

das por una sola de sus caras.

BARCELONA, 30 MAYO 1972
P.A. M. CURELL SUÑOL

Cartomen