

409839

21



PATENTE DE INVENCION

=====
Ref: ICI CASE PV.24577/24792-SPAIN.

| | |
|-----------|------|
| Int. Cl.: | C08F |
| | |
| | |

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de composiciones de revestimiento.

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1.P. 4QG., Inglaterra.

=====

El presente invento se refiere a un procedimiento para preparar composiciones de recubrimiento basadas en dispersiones de polímeros de adición en líquidos orgánicos, y más particularmente para preparar composiciones del tipo termofraguable en donde el polímero de adi

5.

409839

- 2 -



ción es capaz de ser degradado luego de aplicarse sobre el sustrato.

5. Las composiciones de recubrimiento termofragüables basadas en soluciones de mezclas de resinas alquídicas con condensados de melamina-formaldehído (M/F), son bien conocidas, especialmente en su empleo para la industria automotriz. En años recientes las terminaciones denominadas "metálicas-tornasoladas" han sido introducidas, y en las cuales un efecto reflectivo diferencial de la luz que depende del ángulo de visión, comurmente llamado "tono de destello", puede lograrse sobre las carrocerías de los automóviles; esto se realiza incorporando una pequeña proporción de escamas metálicas delgadas, tales como de aluminio, en la composición, y opcionalmente junto con un pigmento coloreado. A fin de obtener el efecto tonal de "destello" máximo, las escamas metálicas deben estar orientadas paralelamente a la superficie del recubrimiento, de manera que la cantidad de luz reflejada desde este último varía con el ángulo de visión y la superficie aparece brillante y clara cuando se la observa según una dirección normal a la superficie y más oscura y menos brillante con ángulos de visual agudos. Se ha encontrado, no obstante, que las terminaciones de solución metálicas basadas en composiciones termofragüables alquido/M/F, tienen una duración inadecuada en ambientes externos y a efectos de superar este defecto, se han desarrollado terminaciones metálicas termofragüables basadas en combinaciones de resinas acrílicas y condensados M/F en solución.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Estas terminaciones metálicas termofragüables acrílicas/M/F en solución tienen la característica favorable que pueden ser aplicadas con un contenido de sólidos superior

30.



que aquél posible en los sistemas de lacas metálicas termoplásticas que también son de uso extensivo en la industria automotriz; esto hace posible lograr un espesor de película satisfactorio en el proceso de tres capas utilizado en la mayoría de las plantas de pintura de carrocerías. Las terminaciones de solución termofragüable todavía dejan algo para deseear, no obstante, debido a que no proporcionan un efecto de "destello" tan pronunciado como las lacas termoplásticas en los sistemas "metálicos". El defecto es debido a que el polímero acrílico que se emplea en las terminaciones termofragüables es característicamente de peso molecular más bajo que el polímero acrílico utilizado en las composiciones termoplásticas, como consecuencia de lo cual luego de la aplicación de la película ésta resulta fluida y móvil, permitiendo que las escamas de aluminio se orienten arbitrariamente, al tiempo que ocurre muy poca contracción de la película durante el horneado con lo cual se hubiera podido lograr la re-orientación del metal en forma paralela a la superficie. Este inconveniente puede ser superado, en principio, aplicando un mayor número de capas con menor contenido de sólidos, pero existen objeciones de índole económica y operativa que son de gran peso contra este procedimiento.

En la patente Nº 188.776 se han descrito dispersiones de partículas de polímero sintético en un líquido inerte donde el polímero es insoluble, siendo la dispersión estabilizada mediante un estabilizador polimérico que comprende un componente de anclaje que se asocia con las partículas del polímero disperso y un componente solvado que provee una barrera estérica estabilizadora alrededor de las partículas, habiendo sido el estabilizador reaccionado químicamente con las



partículas del polímero a fin de ligar el estabilizador en forma covalente con el polímero, y el líquido orgánico de la dispersión contiene entre 40 y 75 % ponderal de un solvente para el polímero disperso.

5. Se ha encontrado ahora que las dispersiones de polímero como aquellas descritas en la patente N° 188.776 son particularmente valiosas para su empleo como composiciones de recubrimiento cuando los polímeros dispersos formadores de película son polímeros de adición que contienen tanto grupos

10. reactivos degradables cuanto grupos acídicos, y se encuentra también incorporada en la composición una resina degradante, tal como un condensado de melamina-formaldehído, el cual es capaz de reaccionar con los grupos reactivos en el polímero disperso. Las terminaciones así compuestas con dispersiones

15. termofragüables acrílica/M/F tienen propiedades deseables, y en particular terminaciones "metálicas" de este tipo que eliminan el inconveniente de un efecto de "destello" inferior encontrado en las correspondientes terminaciones de solución, en tanto que retienen y aún mejoran las ventajas de estas últimas.

20. Por lo tanto, de acuerdo con el presente invento, se proporciona una composición de recubrimiento que comprende una dispersión de partículas de un polímero de adición en un líquido orgánico inerte en donde el polímero disperso es insoluble pero que contiene entre 40 y 75 % ponderal de un solvente para el polímero, hallándose la dispersión estabilizada mediante un estabilizador polimérico que comprende un componente de anclaje que se asocia con las partículas de polímero disperso y un componente solvado que provee una barrera

25. estérica estabilizadora alrededor de las partículas y siendo

30.

409839

- 5 -



5. el estabilizador adicionalmente covalentemente ligado al polímero disperso, caracterizado porque la composición también contiene una resina degradante que tiene grupos reactivos metilol o alcoximetilo y el polímero de adición disperso con tiene: (a) grupos reactivos capaces de entrelazarse con dicha resina degradante y (b) grupos de ácido carboxílico capaces de catalizar la reacción de degradación.

10. Constituye una característica esencial del presente invento el hecho de que el componente de anclaje del estabilizador polimérico se encuentre asociado al polímero disperso y que el estabilizador se encuentre además covalentemente ligado al polímero disperso. Tales estabilizadores poliméricos se encuentran, por ejemplo, descritos en detalle en la patente británica Nº 1.231.614.

15. Mediante la expresión "solvente" quiere significarse un líquido que por sí mismo disuelva o hinche a las partículas de polímero que constituyen la fase dispersa. La naturaleza de los líquidos que pueden ser denominados como solventes depende entonces de la composición del polímero dispersado; en general, los solventes serán de polaridad similar a aquella del polímero dispersado y los no solventes serán de una polaridad distinta.

20. Los parámetros de solubilidad del polímero y del líquido pueden por lo general ser empleados para ayudar en la selección de solventes y no solventes para un polímero dado.

25. Si el polímero disperso es un material polar, tal como polimetilmetacrilato modificado por la inclusión de una pequeña proporción de unidades monoméricas que llevan grupos reactivos y acídicos tales como anteriormente definidos, los siguientes constituyen ejemplos de solventes conforme a esta

30.



definición:

1. Esteres

5. Acetato de etilo, acetato de n-butilo, lactato de etilo, benzoato de etilo, acetato de 2-etoxietilo, acetato de 2-butoxietilo, acetato de 2(2-n-butoxi)etilo, diacetato de etilenoglicol, diacetato de 1:3 butilenoglicol, 2,2,4-trimetilpentano diol 1,3-monoisobutirato.

2. Cetonas

10. Acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, ciclohexanona, metoxihexanona, óxido de mesitilo.

3. Alcoholes

2-etilbutanol, 2-metoxietanol, 2-(2-n-butoxi)etanol, 3,5,5-trimetilhexanol, diacetona-alcohol.

4. Eteres

15. Dietilenoglicol dietiléter, etilenoglicol di-n-butiléter, tetrahidrofurano.

5. Hidrocarburos aromáticos

Tolueno, xileno, tetralina.

6. Solventes diversos

20. Dimetilsulfóxido, dimetilformamida, 2-nitropropano, morfolina, cloroformo, dicloruro de etileno.

25. En el otro caso, si el polímero disperso es no polar, tal como por ejemplo donde el monómero constituyente predominante es el estireno, los siguientes constituyen ejemplos de solventes conforme a la definición:

1. Esteres

Acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de 2-hetoxietilo.

2. Cetonas

30. Acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, metilisoa-

409839

- 7 -



milcetona, di-isobutilcetona, isoforona, ciclohexanona, óxido de mesitilo.

3. Hidrocarburos

Heptanos, hexanos, octanos, decanos, benceno, tolueno, xileno, tetralina, ciclohexano.

4. Solventes diversos

2-nitropropano, dimetilformamida.

El líquido orgánico total debe sobre todo ser un no solvente para el polímero dispersado a fin de mantener la estabilidad de la dispersión y la parte no solvente del líquido orgánico deberá contener líquidos que tienen baja tendencia a disolver o hinchar el polímero dispersado.

Los ejemplos de no solventes en el caso donde el polímero disperso es un material polar, son los siguientes:

1. Alcoholes

Metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, 2-butoxietanol, ciclohexanol.

2. Hidrocarburos

Heptanos, hexanos, octanos, decanos e hidrocarburos alifáticos superiores, etilbenceno, trimetilbencenos y alquilbencenos sustituidos de manera más elevada.

Los ejemplos de no solventes en el caso donde el polímero disperso es no polar, son los siguientes:

1. Alcoholes

Metano, etanol, 2-metoxietanol, 2-(2-n-butoxi)etanol, diacetona alcohol, ciclohexanol.

Las dispersiones del presente invento pueden incorporar, como la fase en partículas, cualquier polímero de adición apropiado derivado de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, siempre que el polímero incorpore grupos reacti-



vos mediante los cuales pueda reaccionar con la resina degradable y también grupos de ácido carboxílico capaces de catalizar a la reacción de degradación. El polímero disperso puede ser un homopolímero, en donde el correspondiente monómero contiene ámbos tipos de grupos, pero más comúnmente será un copolímero en donde un constituyente monómero contiene un tipo de grupo reactivo y otro monómero contiene al otro tipo de grupo reactivo. Los monómeros que no contienen ninguno de estos tipos de grupo pueden, naturalmente, hallarse presentes y en realidad tales monómeros pueden predominar sobre aquellos conteniendo a los grupos reactivos.

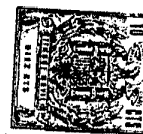
Los monómeros apropiados que contienen grupos capaces de reaccionar con la resina degradante y que llevan grupos reactivos metilol o alcoximetilo incluyen a los ésteres hidroxialquilo y alcoximetilo de ácidos insaturados tales como los ácidos acrílico y metacrílico, por ejemplo acrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo, y derivados de metilol o alcoximetilo de amidas ácidas insaturadas, por ejemplo metilol acrilamida. Preferentemente, la proporción de los monómeros empleados se encuentra en el orden del 5-25 % ponderal del total de los monómeros utilizados.

Los monómeros adecuados que contienen grupos de ácido carboxílico capaces de catalizar la reacción de degradación entre la resina degradante y los grupos reactivos en el polímero incluyen, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido itacónico.

Los monómeros adecuados que no contienen grupos reactivos e grupos de ácido carboxílico incluyen alquilésteres de los ácidos acrílico y metacrílico, por ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, acrilato de etilo y acrilato-

409839

- 9 -



to de 2-etilhexilo, así como estireno, viniltolueno, divinilbenceno, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y acetato de vinilo.

5. Las dispersiones incorporadas en las composiciones del invento pueden ser producidas por métodos conocidos en la técnica y en los cuales el polímero es dispersado en forma de partículas en un líquido orgánico inerte y en la presencia del estabilizador, de manera que se generan las fuerzas asociativas necesarias y ligaduras covalentes adicionales en el estabilizador y las partículas; agregándose luego a la dispersión resultante la resina degradante. Preferentemente, el polímero disperso es obtenido mediante polimerización del monómero o monómeros constituyentes, en un líquido orgánico donde el polímero es insoluble y en la presencia del
10. estabilizador, tal como se describe en la patente británica Nº 1.231.614. La composición del líquido orgánico utilizado en la producción real de la dispersión de polímero no necesita por fuerza ser la misma que aquella del líquido orgánico total de la composición, siempre que el líquido mencionado en primer término sea uno en donde el polímero disperso es
15. insoluble; ciertos constituyentes del líquido orgánico total pueden entonces ser agregados luego de que se ha formado la dispersión. Por ejemplo, puede ser conveniente realizar la dispersión en un medio líquido que consista, predominantemente o aún en su totalidad de un no solvente para el polímero y luego agregar la proporción necesaria de solvente para el
20. polímero.
- 25.

30. Las resinas degradantes incorporadas en las composiciones del invento pueden ser cualesquiera de las resinas comercialmente accesibles y que contienen grupos reactivos metilol



o alcoximetilo, en particular condensados de formaldehido con compuestos nitrogenosos tales como úrea, melamina y tiourea así como los éteres de alquilo inferiores de dichos condensados. Especialmente adecuados resultan los condensados de melamina-formaldehido en donde una proporción sustancial de los grupos metilol se encuentran eterificados por reacción con butanol.

La proporción de resina degradante respecto del polímero de adición disperso en las composiciones puede variar en un amplio margen pero por lo general una relación de 50:50 hasta 90:10 ponderal de polímero de adición respecto de resina degradante, resulta satisfactoria. La proporción precisa a ser empleada depende de las propiedades requeridas para la película final, y un orden preferido que logra un buen equilibrio de propiedades es aquél comprendido entre 60:40 y 85:15 ponderal.

Una propiedad de significación particular en las composiciones de revestimiento para la aplicación en automotores en aquéllos países donde se encuentran sometidos a una severa polución atmosférica, es la resistencia de la película curada final a los ácidos inorgánicos fuertes tales como ácido sulfúrico, y se ha encontrado que un valioso incremento de esta propiedad consistente con la mantención de un nivel satisfactorio de otras propiedades de la película, se obtiene empleando una relación de polímero de adición y resina degradante que se inclina hacia el extremo más elevado de los márgenes anteriormente expresados, más especialmente dentro del orden de 75:25 a 85:15.

Pueden emplearse una amplia variedad de resinas degradantes de los tipos generales mencionados anteriormente con-

409839



- forme al invento; así por ejemplo, cuando la resina es un condensado eterificado de melamina-formaldehído, el grado de eterificación de los grupos metilol con butanol puede variar-se. Así también, y con referencia particular a la propiedad de resistencia a los ácidos de la película curada final, se ha encontrado que debe preferirse un elevado grado de eterifi-
5. cación; esto puede ser definido en términos de la tolerancia a un éter de petróleo de por lo menos 10 ml/g., más preferen-
10. temente de por lo menos 15 ml/g, tal como se determina por un método basado en ASTM D1198-55 y que consiste en titular una muestra del condensado eterificado de melamina-formaldehído a 20-25°C con éter de petróleo de punto de ebullición 100/120°C hasta que aparece una turbidez.
15. Las composiciones pueden contener, además del polímero disperso formador de película principal que es, naturalmente, insoluble en el líquido orgánico de la dispersión, un políme-
20. ro suplementario formador de película que se encuentra en solución en el líquido orgánico total de la composición. Este polímero suplementario puede ser un polímero de adición que se forma simultáneamente con el polímero disperso; o que puede ser un polímero preformado agregado que, a diferencia del polímero disperso, es soluble en el líquido orgánico donde se produce la dispersión. Además, puede ser un polímero que es insoluble en el líquido orgánico donde se produce la
25. dispersión del polímero principal y en cuyo líquido se encuentra inicialmente también en dispersión pero que luego pasa a ser una solución con el subsiguiente agregado al líquido de ciertos constituyentes del líquido orgánico total de la composición, de la manera anteriormente descrita; y aún también,
30. puede ser un polímero preformado agregado que es soluble en el



5. líquido orgánico total de la composición aún cuando es insoluble en el líquido orgánico donde se produce la dispersión del polímero principal. La cantidad de polímero soluble suplementario presente en la composición puede ser comparable, o aún exceder sustancialmente, la cantidad de polímero disperso insoluble que se halla presente, sin salir de los límites y ventajas del presente invento.

10. Las composiciones del invento pueden ser empleadas, si así se lo desea, bajo forma sin pigmentar para la producción de revestimientos transparentes, aún cuando pueden también contener cualquiera de los otros aditivos de pintura que son convencionales tales como pigmentos, rellenos y plastificantes.

15. Las composiciones del invento poseen notables ventajas sobre otras composiciones termofragüables conocidas. Esto resulta particularmente el caso donde las composiciones son formuladas para la aplicación por aspersion y los constituyentes del medio líquido orgánico se eligen de tal manera que la mayoría o todos los constituyentes no solventes se pierden por volatilización durante el proceso de aspersion. El material que llega al substrato contiene entonces partículas hinchadas de polímero y solvente activo residual, ayudando este último a la coalescencia de las partículas. Dado que dichas partículas virtualmente no poseen propiedades fluyentes, la

20. tendencia de la película coalescente a escurrir o correrse se reduce en gran proporción cuando se la compara con las terminaciones convencionales de soluciones termofragüables. El menor contenido de solvente de la película coalescente también conduce a una menor probabilidad de (ampollado) por solvente.

25. Se facilita la aplicación de capas gruesas; de tal ma

30.

409839

- 13 -



nera puede llegar a obtenerse un espesor de película seca de 0,05 mm, con solamente dos capas, en comparación con las tres capas necesarias para una terminación convencional.

5. Luego de aplicarse las composiciones del invento al substrato, mediante aspersión u otras técnicas según sea el caso, la película que ya ha coalescido de polímero adicional es degradada por medio de los grupos reactivos en el polímero y la resina degradante por horneado de la película, de la manera convencional en la técnica de los terminados termofragüables, normalmente a una temperatura comprendida entre 100°C y 140°C pero, si así se lo desea, a temperaturas inferiores en donde la resina degradante sea suficientemente reactiva. La reacción de degradación es catalizada, tal como se expresara anteriormente, por los grupos de ácido carboxílico presentes en el polímero formador de película, pero si se lo desea la composición puede también contener para este fin un catalizador agregado.
- 10.
- 15.

20. Las composiciones del invento son especialmente apropiadas como una base para las terminaciones termofragüables del tipo indicado, en donde una pequeña proporción de escamas metálicas es incorporada, de la manera anteriormente explicada. Las presentes composiciones satisfacen de gran manera los tres requerimientos básicos para la producción de una terminación que tiene un tono de "destello" pronunciado, es decir: (1) un rápido fraguado de la película luego de ser aplicada al substrato, de manera que las escamas metálicas quedan inmovilizadas; (2) una elevada contracción de la película para inducir la orientación de las escamas metálicas paralelamente a la superficie del recubrimiento y (3) un buen flujo y nivelación
- 25.
30. bajo la influencia del horneado para dar una apariencia final



satinada y lisa.

El invento queda ilustrado pero no limitado por los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes se encuentran expresadas en peso.

5.

Ejemplo 1Preparación del estabilizador

Se produce un precursor reactivo condensando con metacrilato de glicidilo un poliéster producido por autocondensación del ácido 12-hidroxiesteárico hasta un valor ácido de aproximadamente 31-34 mg.KOH/g, no-volátil.

10.

Se copolimerizan metacrilato de metilo, metacrilato de glicidilo y el precursor reactivo en relaciones ponderales de 46:5:49 en una mezcla de solventes constituida por dos partes de acetato de etilo y una parte de acetato de butilo. Se agrega entonces más acetato de butilo para dar una solución de copolímero de aproximadamente 33 % de contenido de sólido. La siguiente mezcla:

15.

Solución de copolímero (como la anterior) 98,782 partes en peso

20.

| | | |
|-----------------------|-------|---|
| Acido metacrílico | 0,440 | " |
| Dimetilamina de coco | 0,057 | " |
| p-tert,-butil catecol | 0,006 | " |

se calienta bajo reflujo, a una temperatura de aproximadamente 111°C, hasta que el valor ácido es inferior a 1 mg KOH/g no-volátil. Se agrega:

25.

| | |
|-----------------------|----------------------|
| ácido p-nitrobenzoico | 0,683 partes en peso |
| dimetilamina de coco | 0,032 " |

y la mezcla se mantiene a reflujo hasta que el valor ácido resulta de nuevo inferior a 1 mg. KOH/g no-volátil. Se forma así una solución de estabilizador polimérico que contiene

30.



dobles ligaduras polimerizables.

Preparación de la dispersión de polímero

5. El polímero formador de película es un copolímero de estireno, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, 2-etilhexilacrilato, acrilato de hidroxietilo y ácido metacrílico.

10. Se cargan en un caldero 10,08 partes de hexano y 10,08 partes de heptano y luego se calienta a una temperatura de reflujo de aproximadamente 80°C. Se agrega rápidamente una mezcla de 1,67 partes de metacrilato de metilo, 0,125 parte de azodi-isobutironitrilo y 0,48 parte de la solución de estabilizador polimérica anteriormente descrita, y los reactivos se mantienen a temperatura de reflujo durante 25-30 minutos; se produce así una dispersión de partículas de semilla de polimetilmetacrilato.

15. Luego se alimenta a esta dispersión de semillas durante un periodo de 3 horas y a temperatura de reflujo la siguiente mezcla:

| | | |
|-----|---|--------------|
| | Estireno | 11,49 partes |
| | Metil-metacrilato | 5,08 " |
| 20. | Hidroxietil-acrilato | 3,83 " |
| | Butil-metacrilato | 7,42 " |
| | 2-etilhexil-acrilato | 7,67 " |
| | Acido metacrílico | 1,00 " |
| 25. | Solución estabilizadora (como anteriormente descrita) | 11,08 " |
| | Octil mercaptano primario | 0,12 " |
| | Azodi-isobutironitrilo | 0,26 " |

30. Luego de completarse el agregado, la porción se mantiene bajo reflujo durante 30 minutos más, siguiendo lo cual se agrega 0,32 parte de azodi-isobutironitrilo en 6 porciones igua-



les a intervalos de 30 minutos bajo reflujo continuo; al cabo del sexto agregado la porción se mantiene bajo reflujo durante 2 horas, se hace entonces una adición ulterior de 0,05 parte de azodi-isobutironitrilo y la porción es luego refluida durante 2 horas más para lograr una polimerización completa. La porción resultante, que contiene tanto polímero en dispersión cuanto polímero en solución, es luego enfriada a 65°C y se agrega la siguiente mezcla:

| | | |
|-----|---|-------------|
| 10. | Alcohol blanco | 3,50 partes |
| | Hidrocarburo aromático (p.e.:190-210°C) | 3,50 " |
| | Isopropanol | 1,00 " |
| | n-Butanol | 4,58 " |

Finalmente, luego de enfriar a 30°C, la porción se diluye con:

| | | |
|-----|--|-------------|
| 15. | Isopropanol | 2,88 partes |
| | n-Butanol | 4,63 " |
| | Hidrocarburo alifático (.p.e.:100-120°C) | 4,80 " |
| | Hidrocarburo aromático (p.e.: 160-180°C) | 4,37 " |

La dispersión resultante tiene las siguientes características:

| | | |
|-----|----------------------|-------------------------|
| 20. | Contenido sólido | : 42 - 43 % |
| | Viscosidad reducida: | 0,24- 0,28 dl/g. |
| | Valor ácido | : 16 - 18 mg.KOH/g. |
| | Viscosidad | : 2,5 - 3,5 stokes/25°C |

25. El valor de viscosidad indicado, si se lo compara con la viscosidad de una mezcla correspondiente que no contiene polímero, indica que el producto contiene polímero en solución además de polímero en dispersión.

30. Preparación y aplicación de la composición de pintura "metálica"

409839

- 17 -

Se mezclan los siguientes ingredientes:

| | | |
|-----|---|--------------|
| | Pasta de escamas de aluminio | 1,2 partes |
| | Resina de melamina-formaldehido altamente butilada, solución al 67 % en butanol/xileno | 2,45 " |
| 5. | Se agrega luego lentamente con agitación: | |
| | Dispersión de polímero (como descrita anteriormente) | 48,15 partes |
| | Resina de melamina-formaldehido altamente butilada, solución al 67 % en butanol/xileno | 20,60 " |
| 10. | Isopropanol | 6,8 " |
| | Butanol | 6,8 " |
| | Xileno | 6,8 " |
| | Hidrocarburo alifático (p.e.: 100-120°C) | 6,8 " |
| | Polidimetilsiloxano lineal (solución al 2 % en xileno) | 0,1 " |
| 15. | Antes de la aplicación, esta composición es adelgazada en la relación de 4 partes de pintura a 1 parte de diluyente con la siguiente mezcla solvente: | |
| | Acetona | 50 partes |
| | 2-etoxietilacetato | 30 " |
| 20. | Hidrocarburo alifático (p.e.: 100-120°C) | 12 " |
| | Diacetato de etilenoglicol | 8 " |

La película así diluida es aplicada por aspersión a un panel en dos pases dobles; se logra un espesor de película de 0,05 mm sin que cuelgue o chorree. La película coalesce por secado al aire y luego es horneada durante 30 minutos a 127°C para dar un recubrimiento duro satinado que tiene un "destello" metálico excelente y que no presenta ampollamiento.

Si se repite la aplicación bajo condiciones de sobrecarga de manera que se llega a una película con 0,075 mm de



espesor, todavía se obtiene un tono "destello" metálico uniforme.

Ejemplo 2

Preparación y aplicación de una composición de pintura de color

Se prepara la siguiente mezcla por agitación y en el orden dado:

| | |
|--|--------------|
| Pigmento molido | 20,95 partes |
| Dispersión de polímero (como descrito en el Ejemplo 1) | 38,50 " |
| Resina de melamina-formaldehído altamente butilada, solución al 67 % en butanol/xileno | 18,75 " |
| Isopropanol | 3,75 " |
| n-Butanol | 6,00 " |
| Hidrocarburo aromático (p.e.: 160-180°C) | 5,70 " |
| Hidrocarburo alifático (p.e.: 100-120°C) | 5,75 " |
| Polidimetilsiloxano lineal (solución al 2 % en xileno) | 0,05 " |

La composición resultante es adelgazada con la misma mezcla de solvente y en las mismas proporciones como se ha descrito anteriormente para las composiciones metálicas, y luego es aplicada por aspersion de la manera previamente descrita. Se logra otra vez un espesor de película de 0,05 mm en dos pases dobles sin que puedan observarse chorreras o escurrimiento, y luego de horneado a 127°C durante 30 minutos se obtiene un recubrimiento duro satinado libre de ampolamiento.

Ejemplo 3

Preparación y aplicación de composición de pintura "metálica" resistente al ácido

Se mezclan los siguientes ingredientes por agitación,

409839

- 19 -



en el orden dado:

| | | |
|-----|---|-------------|
| | Pasta de escamas de aluminio | 1,45 partes |
| 5. | Resina de melamina formaldehído altamente butilada con tolerancia al éter de petróleo superior a 15, solución al 67 % en butanol/xileno | 4,35 " |
| | Pigmento azul ftalocianina molido | 2,53 " |
| | Pigmento violeta dioxamina molido | 0,12 " |
| | Dispersión de polímero (como descrita en el Ejemplo 1) | 73,70 " |
| 10. | Resina de melaminaformaldehído altamente butilada (como la anterior) | 7,50 " |
| | Isopropanol | 6,75 " |
| | Xileno | 3,50 " |
| | Polidimetilsiloxano lineal (solución al 2 % en xileno) | 0,10 " |

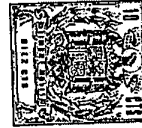
15. Antes de aplicarse, la composición es adelgazada en una relación de 4 partes de pintura a 1 parte de solvente con la siguiente mezcla de solventes:

| | | |
|-----|---|-----------|
| | Acetona | 50 partes |
| | Acetato de 2-etoxietilo | 30 " |
| | Hidrocarburo alifático (p.e. 100-120°C) | 12 " |
| 20. | Diacetato de etilenoglicol | 8 " |

25. La pintura se aplica por aspersion y luego es horneada como en el Ejemplo 1. Se obtiene un recubrimiento duro satinado que tiene un excelente efecto de "destello" metálico y también tiene una resistencia al ácido superior al recubrimiento del Ejemplo 1, cuando se lo ensaya exponiendo al recubrimiento a ácido sulfúrico diluido con gravedad específica 1,2 a 20°C durante 24 horas y luego evaluando visualmente la pérdida de brillo y cambio de color.

Ejemplo 4

30. Se prepara una dispersión de polímero haciendo reaccio-



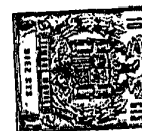
nar los siguientes ingredientes:

| | | | |
|-----|------------------|---|--------------|
| | <u>Porción 1</u> | Hexano | 12,96 partes |
| | | Heptano | 12,96 " |
| | <u>Porción 2</u> | Metacrilato de metilo | 2,14 " |
| 5. | | Azodi-isobutironitrilo | 0,16 " |
| | | Solución estabilizadora (como descrita en el Ejemplo 1) | 0,61 " |
| | | n-octil mercaptan | 0,02 " |
| | <u>Porción 3</u> | Hidroxietilacrilato | 6,47 " |
| | | Acido metacrílico | 1,23 " |
| 10. | | Estireno | 14,11 " |
| | | Metacrilato de butilo | 9,53 " |
| | | Acrilato de 2-etilhexilo | 8,85 " |
| | | Metacrilato de metilo | 6,53 " |
| 15. | | Solución estabilizadora (como descrita en el Ejemplo 1) | 14,25 " |
| | | Azodi-isobutironitrilo | 0,51 " |
| | | n-octilmercaptan | 0,13 " |
| | <u>Porción 4</u> | Metilisobutilcetona | 9,06 " |
| | | Azodi-isobutironitrilo | 0,48 " |

20. La porción 1 se carga en un recipiente de reacción equipado con un agitador y un condensador de reflujo y luego se calienta a temperatura de reflujo de aproximadamente 80°C. Luego se agrega rápidamente la porción 2 y los reactivos se mantienen bajo temperatura de reflujo durante 25-30 minutos;

25. se produce así una dispersión de partículas de semilla. Luego se agrega la porción 3 a esta dispersión de semillas, incorporándose un octavo de la misma a un régimen constante durante la primer hora de adición y los siete octavos restantes se agregan a un régimen constante durante 3½ horas de agregado.

30. Luego de que el agregado se ha completado, la mezcla de



- reacción se mantiene bajo temperatura de reflujo durante 30 minutos más. Al cabo de esto se agrega la porción 4 a la mezcla de reacción bajo reflujo y a un régimen constante durante 3½ hora. Se mantiene la mezcla de reacción a temperatura de reflujo durante 2 horas luego de completarse el agregado de la porción 4 y finalmente se enfría a 65°C.

El producto de reacción, que contiene tanto polímero en dispersión cuanto polímero en solución, es entonces diluido con la siguiente mezcla de solventes:

| | | |
|-----|---|------------|
| 10. | Alcohol blanco | 5,3 partes |
| | Hidrocarburo aromático (p.e. 190-220°C) | 5,3 " |
| | Isopropanol | 4,0 " |
| | n-Butanol | 11,0 " |
| | Hidrocarburo alifático (p.e. 100-120°C) | 4,1 " |
| 15. | Hidrocarburo aromático (p.e. 160-180°C) | 3,7 " |

La dispersión resultante tiene las siguientes características:

| | | | |
|-----|---------------------|---|----------------------|
| | Contenido de sólido | : | 41 - 42 % |
| | Viscosidad reducida | : | 0,25 - 0,28 dl/g. |
| 20. | Valor ácido | : | 15 - 17 mg.KOH/g. |
| | Viscosidad | : | 2,5 - 4 stokes/25°C. |

- El valor de viscosidad anterior, en comparación con la viscosidad de una mezcla correspondiente que no contiene polímero, indica que el producto contiene polímero en solución además de polímero en dispersión.

Se prepara una composición de pintura "metálica" partiendo de la dispersión anterior mezclando los siguientes ingredientes en el orden expresado:

30. Melamina formaldehida altamente butilada, con tolerancia al éter de petróleo superior al 15 %, solución al 67 % en

409839

- 22 -



| | | |
|-----|--|-------------|
| | butanol/xileno | 9,76 partes |
| | Pigmento azul ftalocianina molido | 2,39 " |
| | Pigmento violeta dioxazina molido | 0,11 " |
| | Isopropanol | 8,42 " |
| 5. | Xileno | 1,96 " |
| | Hidrocarburo alifático (p.e. 100-120°C) | 4,21 " |
| | Polidimetilsiloxano lineal (solución al 2 % en xileno) | 0,05 " |
| | Pasta de escamas de aluminio | 6,84 " |
| 10. | Dispersión de polímero (como descrita anteriormente) | 66,26 " |

Antes de aplicarse, esta pintura es adelgazada en una relación de 3 partes volumétricas de pintura a 1 parte volumétrica de solvente, teniendo el solvente la siguiente composición:

| | | |
|-----|---|-----------|
| 15. | Acetona | 50 partes |
| | acetato de 2-etoxietilo | 30 " |
| | hidrocarburo alifático (p.e. 100-120°C) | 12 " |
| | diacetato de etilenoglicol | 8 " |

20. La pintura adelgazada se aplica por aspersion a un panel en dos pases dobles; se logra un espesor de película de 0,05 mm sin que ocurra un deslizamiento o escurrimiento. Se deja secar la película al aire y luego se hornea durante 30 minutos a 127°C, proporcionando un recubrimiento duro y satinado que tiene un buen efecto de "destello" metálico y libre de ampollamiento.

Ejemplo 5

Se prepara una solución estabilizadora de la siguiente manera:

30. Metacrilato de metilo, metacrilato de glicidilo y el precursor reactivo descrito en el Ejemplo 1, son copolimeri-

409839



zados a 80-85°C en relaciones ponderales 45:6:49, en acetato de butilo para dar una solución copolimérica con 48-50 % de sólidos. La siguiente mezcla:

| | | |
|----|--|---------------|
| 5. | Solución copolimérica (como la anterior) | 63,143 partes |
| | Acido metacrílico | 0,440 " |
| | p-tert.-butilcatecol | 0,006 " |
| | p-nitrobenzoico, ácido | 0,683 " |
| | dimetiletanolamina | 0,089 " |

10. es calentada a temperatura de reflujo, aproximadamente 130°C, hasta que el valor ácido es inferior a 0,9 mg.KOH/g no-volátil. Se agrega entonces 35,639 partes de acetato de butilo para dar una solución con un contenido de sólidos de 33 % de un estabilizador polimérico que contiene ligaduras dobles polimerizables.

15. Se prepara una dispersión de polímero siguiendo el proceso del Ejemplo 4, excepto que en vez de la solución de estabilizador del Ejemplo 1 se emplea una cantidad igual de la solución estabilizadora descrita anteriormente y también que la porción 3 de los ingredientes empleados en el Ejemplo 4 es reemplazada por la siguiente mezcla:

| | | |
|-----|---|--------------|
| 20. | Acrilato de hidroxietilo | 10,74 partes |
| | Acido metacrílico | 0,95 " |
| | Estireno | 12,78 " |
| | Metacrilato de butilo | 9,53 " |
| 25. | Acrilato de 2-etilhexilo | 6,20 " |
| | Metacrilato de metilo | 6,52 " |
| | Solución estabilizadora (como descrita anteriormente) | 14,25 " |
| | Azodi-isobutironitrilo | 0,51 " |
| 30. | n-octilmercaptan | 0,13 " |



La dispersión diluida resultante tiene las siguientes características:

5. Contenido de sólido : 41 - 43 %
Viscosidad reducida : 0,25 - 0,28 dl/g.
Valor ácido : 16 mg.KOH/g.
Viscosidad : 4 - 5 poises/25°C

10. El valor de viscosidad anterior, comparado con la viscosidad de una mezcla correspondiente que no contiene polímero, indica que el producto contiene polímero en solución además de polímero en dispersión.

Se prepara una composición de pintura "metálica" partiendo de la anterior dispersión y de la manera descrita en el Ejemplo 4, empleando los mismos otros ingredientes y manteniendo permanentemente las mismas cantidades.

15. La pintura resultante fué adelgazada y aplicada por aspersión de la manera descrita en el Ejemplo 4. Se obtuvo un resultado similar a aquél descrito en dicho Ejemplo.

- N O T A -

20. 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 corresponde a dos Solicitudes de Patente, presentadas en Inglaterra con fechas y bajo números siguientes:

25. 20 de diciembre de 1971, nº 58995/71 y, 25 de febrero de 1972, nº 8863/72, 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

30. que se solicita Patente de Invención por 20 años en España,

409839

- 25 -



sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES DE REVESTIMIENTO; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para la obtención de composiciones de revestimiento a base de una dispersión de partículas de un polímero de adición en un líquido orgánico inerte en el cual el polímero disperso es insoluble pero que contiene entre 40 y 75 % ponderal de un solvente para el polímero, hallándose la dispersión estabilizada por un estabilizador polimérico que comprende un componente de anclaje que se asocia con las
10. partículas del polímero disperso y un componente solvado que proporciona una barrera estérica estabilizadora alrededor de las partículas, hallándose además el estabilizador covalentemente ligado al polímero disperso; caracterizado porque comprende incorporar una resina degradante que tiene grupos reactivos elegidos entre metilol y alcoximetilo, conteniendo el
15. polímero de adición disperso: (a) grupos reactivos capaces de degradar con dicha resina degradante y (b) grupos de ácido carboxílico capaces de catalizar la reacción de degradación.
20. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de adición disperso es un copolímero de monómeros etilénicamente insaturados de los cuales al menos un monómero contiene grupos reactivos capaces de degradarse con la resina degradante y al menos otro monómero contiene grupos de ácido carboxílico.
25. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque tanto uno como cada monómero que contiene contiene grupos reactivos capaces de degradar, está seleccionado entre los ésteres hidroxialquilo y alcoxialquilo de ácidos etilénicamente insaturados.
30. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracteri



zado porque uno o cada monómero que contiene grupos reactivos capaces de degradar está seleccionado entre los ésteres de hidroxietilo e hidroxipropílico de los ácidos acrílico y metacrílico.

5. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque uno o cada monómero conteniendo grupos reactivos capaces de degradar, está seleccionado entre los derivados metilol y alcoximetilo de las amidas ácidas etilénicamente insaturadas.

10. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque uno o cada monómero conteniendo grupos ácido carboxílico está seleccionado entre los ácidos acrílico, metacrílico e itacónico.

15. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el copolímero también contiene unidades derivadas de monómeros que carecen tanto de grupos reactivos capaces de degradar cuanto de grupos de ácido carboxílico.

20. 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque los monómeros carentes de alguno de dichos grupos reactivos y grupos de ácido carboxílico están elegidos entre los ésteres alquílicos de los ácidos acrílicos y metacrílicos, estireno, viniltolueno, divinilbenceno, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y acetato de vinilo.

25. 9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el polímero disperso proviene de la polimerización de tanto el monómero cuanto los monómeros constituyentes, en un líquido orgánico donde el polímero es insoluble en la presencia del estabilizador.

30. 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque ciertos constituyentes del líquido orgánico to-

409839

- 27 -



tal de la composición, han sido agregados luego de haberse formado la dispersión.

5. 11^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la resina degradante es un condensado de formaldehído con un compuesto elegido entre úrea, melamina y tiourea, así como un éter alquílico inferior de tal condensado.
10. 12^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el polímero de adición y la resina degradante se hallan presentes en proporciones comprendidas entre 50:50 a 90:10 ponderales.
15. 13^a.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el polímero de adición y la resina degradante se hallan presentes en proporciones comprendidas entre 60:40 y 85:15 ponderales.
20. 14^a.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el polímero de adición y la resina degradante se encuentran presentes en proporciones comprendidas entre 75:25 y 85:15 ponderales.
25. 15^a.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la resina degradante es un condensado de melamina-formaldehído esterificado con butanol y que tiene una tolerancia al éter de petróleo de al menos 10 ml/g.
30. 16^a.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque la resina degradante tiene una tolerancia al éter de petróleo de al menos 15 ml/g.
- 17^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque se incorpora, además del polímero disperso, un polímero suplementario formador de película que se encuentra en solución en el líquido orgánico total de la composición.

