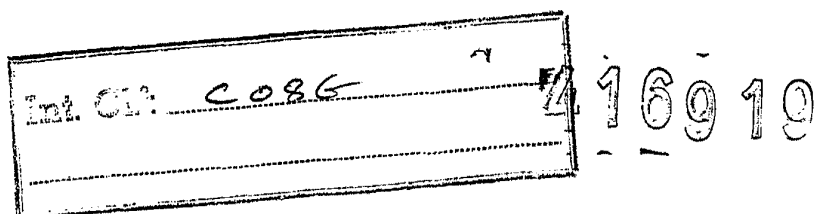


PATENTE DE INVENCION



ICI CASE Z/P.25259/25260/25261/25263

GIL CASE 497/498/499/508.



## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DISPERSIONES ACUCASAS  
TERMOENDURECIBLES DE UN POLIMERO DE ADICION SINTETICO,  
SOLIDO, INSOLUBLE EN AGUA.

*Solicitante:* CANADIAN INDUSTRIES LIMITED, entidad canadiense, residente en 630 Dorchester Blvd. W. Montreal 101, Quebec, Canadá.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas termoendurecibles de polímeros de adición sintéticos modificados.

Ya han sido propuestos métodos para la incorporación de modificadores tales como plastificantes o mate-

5.



416919

5. riales poliméricos compatibles en las partículas de polímeros dispersados en líquidos no acuosos. Dichos modificadores son convenientes cuando las dispersiones se han de utilizar en composiciones de revestimiento y cuando las características de las películas de revestimiento producidas a partir de las mismas, requieren ciertas alteraciones, por ejemplo con respecto a la dureza, flexibilidad, resistencia a la intemperie, resistencia a la gasolina, etc.
10. Para la incorporación de dichos modificadores, ya se ha propuesto diversos métodos. Uno de tales métodos se encuentra en la Patente canadiense No. 672.723 concedida a Imperial Chemical Industries Limited el 22 de octubre de 1.963. En esta patente, se describe un procedimiento para producir una dispersión estable de un polímero de adición solo en un líquido orgánico inerte en el cual es insoluble el polímero, que comprende polimerizar al menos un monómero etilénicamente insaturado disuelto en dicho líquido orgánico, en presencia de un miembro del grupo consistente en copolímeros en bloque y de injerto, orgánicos, de los cuales uno de los constituyentes poliméricos es compatible con, y se coprecipita con, el polímero y otro constituyente polimérico es solvatado por el líquido orgánico y estabiliza la dispersión de polímero, caracterizándose el procedimiento porque comprende llevar a cabo la polimerización en presencia de una resina compatible formadora de película, es decir plastificante. La resina está presente en una cantidad que normalmente sería insoluble en el líquido orgánico solo pero se disuelve por el monómero a polimerizar. Debe observarse que en este método el monómero deberá ser soluble en el líquido orgánico inerte. La polimerización continúa con la precipitación de resina con el polímero a medida que se emplea
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



monómero. El resultado es una dispersión estable no acuosa del polímero modificado.

- Además de los sistemas de dispersión no acuosos antes descritos, se han descrito también sistemas acuosos de polímeros, en los cuales se han incorporado dichos modificadores.
5. Sin embargo, en dichos sistemas acuosos, los modificadores han sido añadidos a los polímeros preformados, normalmente añadiendo emulsiones de los modificadores a los polímeros dispersados.
10. Alternativamente, los modificadores han sido mezclados con gránulos de los polímeros preformados. De este modo, los modificadores se difunden gradualmente en las partículas de polímero. Sin embargo, estos procedimientos son, como mucho, más inseguros. La adición de los modificadores puede trastornar la estabilidad de la dispersión o conducir a materiales viscosos intratables. Esto último ocurre particularmente cuando los modificadores son líquidos, lo cual se da frecuentemente con los plastificantes de bajo peso molecular.
15. Como anteriormente se ha indicado, el modificador se añade al polímero para hacerlo cauchutoso, es decir para rebajar la temperatura de transición vítrea  $T_g$  (temperatura en la cual se presenta la transición de cristal a caucho), para el empleo ulterior del polímero en las composiciones de revestimiento. Sin embargo, la velocidad de difusión del modificador en el polímero es muy lenta, estando controlada principalmente por los siguientes factores:
20. 1. la naturaleza y peso molecular del modificador.
2. la naturaleza y peso molecular del polímero.
25. 3. la temperatura en la cual el modificador se combina con el polímero.
30. 4. de si la temperatura del punto 3 es superior o infe-



rior a la temperatura de transición vítrea.

5. La solubilidad del modificador en el medio líquido de la dispersión, en el caso de que el modificador se añada al polímero en dispersión.

5. El trabajo con estas consideraciones y siguiendo los métodos anteriormente propuestos para añadir el modificador al polímero, puede resultar difícil. Frecuentemente, para obtener una incorporación uniforme del modificador, debe utilizarse un exceso. El empleo de modificadores en exceso puede conducir a problemas de aplicación de exudación, velado y sobre-reblandecimiento, etc., para las películas obtenidas a partir de la composición de revestimiento en la cual se ha incorporado el polímero modificado.

10. En contraste con los procedimientos antes descritos, se ha encontrado ahora que añadiendo el modificador a un sistema de polimerización en dispersión acuosa simultáneamente con el monómero o monómeros, puede eliminarse sustancialmente la necesidad de considerar los puntos 2, 3 ó 4 antes indicados, siendo la única excepción la consideración de la naturaleza del polímero con respecto a la naturaleza del modificador, es decir su mútua compatibilidad. Este último factor es importante en aquellos casos en los que se requieren altos valores de brillantez. En adición, mediante el método aquí propuesto, el empleo del modificador en exceso con sus problemas asociados es innecesario para conseguir la incorporación uniforme del modificador. Finalmente, y lo que es más importante en esta época, el medio líquido es agua y se eliminan los problemas de contaminación asociados con los líquidos orgánicos.

15. De acuerdo con la invención, se proporciona un procedimiento para la producción de una dispersión acuosa termo-

20. 25. 30.



416.19

- endurecible de un polímero de adición sintético, sólido, insoluble en agua, que comprende polimerizar en agua al menos un monómero principal  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado, que es muy ligeramente soluble en agua, con al menos un monómero  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado que contiene un grupo reactivo, en presencia de un material seleccionado del grupo consistente en agentes de superficie activa, agentes de suspensión y mezclas de los mismos y de por lo menos un modificador que no sea reactivo o que contiene por lo menos un grupo reactivo complementario, y cuando el modificador no es reactivo, o bien se incorpora en la mezcla de polimerización por lo menos un monómero  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado que contiene un grupo reactivo complementario, o bien se completa la polimerización y se mezcla a continuación el polímero con una dispersión acuosa de un agente reticulante externo que contiene al menos un grupo reactivo complementario.

- Esta invención proporciona también una dispersión acuosa termoendurecible de un polímero de adición sintético, sólido, insoluble en agua, que comprende una dispersión acuosa polimerizada de por lo menos un monómero principal,  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado, que es muy ligeramente soluble en agua con al menos un monómero  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado que contiene un grupo reactivo, y un modificador que contiene al menos un grupo reactivo complementario o que es no reactivo, y cuando el modificador es no reactivo, o bien la dispersión contiene al menos un monómero  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado que contiene un grupo reactivo complementario, o bien se mezcla con una dispersión acuosa de un agente reticulante externo que contiene al menos un grupo reactivo complementario.

- Otra característica de la invención reside en una modificación del proceso antes descrito en el cual se polime-



5. riza por lo menos un monómero principal  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado, con al menos un monómero insaturado  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado que contiene un grupo reactivo, en presencia de por lo menos un material seleccionado del grupo consistente en agentes de superficie activa, agentes de suspensión y mezclas de los mismos, y de por lo menos un modificador que contiene como mínimo un grupo reactivo complementario, y cuyo proceso incluye la etapa adicional de mezclar la dispersión polimerizada con un agente reticulante externo que contiene al menos un grupo reactivo complementario.
- 10.

- Otra característica de la invención reside en una modificación del proceso antes descrito, en el cual se polimeriza por lo menos un monómero principal  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado, que es muy ligeramente soluble en agua, con al menos un monómero  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado que contiene un grupo reactivo, en presencia de por lo menos un material elegido del grupo consistente en agentes de superficie activa, agentes de suspensión y mezclas de los mismos, y de por lo menos un modificador que es no reactivo o contiene al menos un grupo reactivo complementario, y cuando el modificador es no reactivo, se incorpora en la mezcla de polimerización por lo menos un monómero  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado que contiene un grupo reactivo complementario, y cuyo proceso comprende la etapa adicional de mezclar la dispersión polimerizada con una resina soluble en agua o con una resina soluble en agua y un agente reticulante externo que contiene al menos un grupo reactivo complementario.
- 15.
- 20.
- 25.

- La invención incluye también una modificación adicional del proceso antes descrito, en el que se polimeriza por lo menos un monómero principal  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado,
- 30.

416919-416-191



- que es muy ligeramente soluble en agua, con al menos un monómero  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado que contiene un grupo reactivo y por lo menos un monómero  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado que contiene un grupo reactivo complementario, en presencia de
5. al menos un material elegido del grupo consistente en agentes de superficie activa, agentes de suspensión y mezclas de los mismos, y de por lo menos un modificador no reactivo, y cuyo proceso incluye la etapa adicional de mezclar la dispersión polimerizada con un agente reticulante externo que contiene al
10. menos un grupo reactivo complementario.
- La invención incluye también una dispersión acuosa termoendurecible en la que la dispersión acuosa polimerizada comprende por lo menos un monómero principal  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado, que es muy ligeramente soluble en agua, con al
15. menos un monómero  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado que contiene un grupo reactivo y por lo menos un modificador que contiene por lo menos un grupo reactivo complementario, estando mezclada dicha dispersión con un agente reticulante externo que contiene al menos un grupo reactivo complementario.
20. La invención comprende también una dispersión acuosa termoendurecible en la que la dispersión acuosa polimerizada comprende por lo menos un monómero principal  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado, que es muy ligeramente soluble en agua, con al menos un monómero  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado que contiene un grupo reactivo y como mínimo un modificador que es no
25. reactivo o contiene por lo menos un grupo reactivo complementario, y cuando el modificador es no reactivo, está presente en la dispersión por lo menos un monómero  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado que contiene un grupo reactivo complementario, estando
30. mezclada dicha dispersión con una resina soluble en agua o con una resina soluble en agua y un agente reticulante externo que



contiene al menos un grupo reactivo complementario.

5. Otra modificación de la dispersión acuosa termoendurecible de la invención incluye una dispersión en la que la dispersión acuosa polimerizada comprende por lo menos un monómero principal  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado, que es muy ligeramente soluble en agua, con al menos un monómero  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado que contiene un grupo reactivo, por lo menos un monómero  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado que contiene un grupo reactivo complementario y por lo menos un modificador no reactivo, estando mezclada dicha dispersión con un agente reticulante externo que contiene por lo menos un grupo reactivo complementario.

10. Otra característica de la invención consiste en una composición de revestimiento termoendurecible que comprende la citada dispersión acuosa termoendurecible de partículas de un copolímero de adición, sintético, termoendurecible, modificado, insoluble en agua, como anteriormente se ha descrito, como ingrediente principal formador de película.

15. La característica final de la invención consiste en un método para formar una película termoendurecida sobre un sustrato, que comprende aplicar al sustrato la composición de revestimiento termoendurecible, como antes se ha definido, y calentar para evaporar el agua, para fundir las partículas y para reaccionar los grupos reactivos complementarios y formar una película termoendurecida integrada.

20. Como anteriormente se ha indicado, los monómeros principales indicados en el proceso de esta invención son muy ligeramente solubles en agua. Con preferencia, la solubilidad en agua de los monómeros no deberá ser superior al 10 % en peso y más preferiblemente del 3 % en peso. Al mismo tiempo, se ha encontrado que la solubilidad de los monómeros deberá

25.  
30.

416919 -



5. estar apareada preferiblemente con la solubilidad del modificador. Los monómeros que contienen los grupos reactivos son también, con preferencia, insolubles. Sin embargo, un monómero soluble en agua, por ejemplo N-vinilpirrolidona, podría utilizarse en cantidades de hasta un 25 % en peso, basado en el peso de sólidos totales, sin afectar indebidamente las propiedades de los polímeros. Dicho monómero deberá ser compatible con los monómeros reactivos y, de este modo, la elección de un monómero adecuado soluble en agua está limitada en este aspecto.
10. Se podría decir que cuando dicho monómero soluble en agua está presente, el monómero se distribuye entre la fase monómera insoluble y el agua y preferentemente en la fase monómera. Con preferencia, el monómero soluble en agua tiene una relación de distribución superior a 0,1 y más preferiblemente superior a 1 (medido a temperatura ambiente). La relación de distribución puede definirse como la relación del peso de un componente en monómero al peso del mismo componente en agua, en donde se utilizan partes iguales de monómero y agua. Alternativamente, el hecho de utilizar un monómero soluble en agua puede determinarse mediante experimentación, por ejemplo en el caso de que el monómero reactivo estuviera presente en el polímero final y no se disolviera en agua, o viceversa.
15. 20.

25. Los monómeros principales que pueden ser empleados en el proceso de la invención son monómeros  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturados y muy ligeramente solubles en agua. Los monómeros adecuados incluyen estireno, metacrilatos, acrilatos, itaconatos, maleatos, fumaratos de alquilo inferior, ésteres vinílicos, tales como acetato de vinilo y cloruro de vinilo.

30. Los monómeros principales preferidos incluyen estireno y metacrilato de metilo. Cuando está presente más de



un monómero como el componente de monómero principal, las combinaciones preferidas de monómeros son estireno/acrilato de butilo, metacrilato de metilo/acrilato de butilo, estireno/metacrilato de butilo y metacrilato de metilo/estireno/acrilato de butilo.

5.

Los monómeros que contienen los grupos reactivos y grupos reactivos complementarios, pueden elegirse entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maléico, ácido fumárico, acrilamida, alquil(inferior)acrilamidas, acrilamidas N-alcoxi modificadas, tales como N-hidroxi-metilacrilamida y N-butoximetil-acrilamida, diacetona-acrilamida, ácido maleámico, maleamida, furamida, amidas N-monoalquil/aryl-sustituídas, metacrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo. Con preferencia se utiliza ácido metacrílico.

10.

15.

Los modificadores que contienen al menos un grupo reactivo o los modificadores reactivos como se utilizan en la presente memoria, incluyen aquellas sustancias conocidas como plastificantes que son capaces de reaccionar con los grupos funcionales de los monómeros reactivos. Los compuestos de este tipo, que son adecuados para emplearse en el proceso de la invención, incluyen resinas compatibles formadoras de película, por ejemplo resinas epoxi, resinas de melamina-formaldehído y resinas de urea-formaldehído. Pero el término "modificadores no reactivos" se quiere dar a entender aquellas sustancias plastificantes que no reaccionan con los monómeros, tales como los ésteres poliméricos de bajo peso molecular, ésteres monoméricos y polialquilenglicoles.

20.

25.

Ejemplos de resinas epoxi son:

"Cardura" E (Marca registrada) que es un éster de glicidilo producido por reacción de epiclorhidrina y una mezcla de áci-

30.



dos monocarboxílicos, saturados, altamente ramificados, principalmente terciarios, que tienen una longitud de cadena de C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub> y C<sub>11</sub> (ácido "Versático").

5. "Genepoxy" M205 (Marca registrada) que es un éter diglicídilico de bisfenol A.
- "Epon" 812 (Marca registrada) que es un éter diglicídilico de glicerol.
- "Epon 826" (Marca registrada) que es un éter diglicídilico de bisfenol A, sustancialmente puro.
10. "Epon" 828 (Marca registrada) que es una forma ligeramente resinificada de "Epon" 826.
- Ejemplos de resinas de melamina-formaldehído adecuadas incluyen las resinas disponibles en el comercio como "Cymel" 300, "Cymel" 301, "Cymel" 303 ("Cymel" es una Marca registrada), "Uformite" MM-83 ("Uformite" es una Marca registrada) y "Resimene" 740 ("Resimene" es una Marca registrada), así como las resinas de melamina-formaldehído alquiladas, por ejemplo butiladas, convencionales.
15. Ejemplos de resinas de urea-formaldehído adecuadas incluyen las resinas de urea-formaldehído alquiladas convencionales.
20. Ejemplos de ésteres poliméricos incluyen adipatos de dietilenglicol butil- y bencil-terminados, así como los maleatos y ftalatos, y los adipatos de resina epoxi de dietilenglicol bencil-terminada.
25. Ejemplos de ésteres monoméricos son éter succinato de dibutoxiétilo, adipato de dibencilo, ftalato de dibencilo y dibenzoato de neopentilglicol.
30. Un ejemplo de un polialquilenglicol es polipropilenglicol que tiene, por ejemplo, un peso molecular de 1.025.

- Quando en el proceso de esta invención se emplea un modificador reactivo, una proporción del modificador no reactivo puede sustituirse por otra del modificador reactivo. La cantidad de modificador que puede ser incorporada en el
5. polímero, puede ser de 0,5 a 50 % en peso, basado en el peso de sólidos totales. Cuando se incluye en la composición un modificador no reactivo, además del modificador reactivo, las proporciones de cada uno, tomadas conjuntamente, totalizaran una cantidad dentro de la gama anterior. La proporción de modificador incorporada en el polímero es una función del uso ul-
10. terior de la dispersión de polímero. Por ejemplo, cuando la dispersión polímera se ha de utilizar en el campo del automovil, el modificador preferido es una resina epoxi y la proporción de la misma puede oscilar preferentemente entre 0,5 y
15. 5 % en peso, más preferiblemente entre 1 y 3 % en peso, basado en el peso de sólidos de resina totales. Si la dispersión polímera se ha de utilizar como un revestimiento interior para botes transparentes, el polímero se forma con una resina epoxi como modificador y la dispersión polímera resultante se mezcla con una dispersión de una resina de melamina-formaldehido, funcionando esta última como un agente reticulante externo.
20. La proporción de resina epoxi puede oscilar preferentemente entre 0,5 y 25 % en peso, más preferentemente entre 3 y 15 % en peso, basado en el peso total de sólidos de resina. La proporción de resina de melamina-formaldehido empleada puede oscilar con preferencia entre 5 y 50 % en peso, más preferiblemente entre 7,5 y 25 % en peso, basado en el peso total de sólidos de resina.
- 25.
30. Algunas de las dispersiones polimerizadas más útiles producidas por esta invención, son aquellas en las cuales el

4169<sup>13</sup>19



5. monómero principal es seleccionado del grupo consistente en metacrilato de metilo; estireno, estireno/acrilato de butilo en las proporciones en peso respectivas de 90/10 y 80/20, metacrilato de metilo/acrilato de butilo en las proporciones en peso respectivas de 90/10, 80/20, 70/30 y 85/15, estireno/metacrilato de butilo en la gama de proporciones en peso respectivas de 50/50 a 85/15, estireno/acrilato de butilo en las proporciones en peso respectivas de 55/45 y 40/50, y metacrilato de metilo/estireno/acrilato de butilo en las proporciones en peso respectivas de 10/20/60; el monómero reactivo es ácido metacrílico y se utiliza en una proporción del orden de 1 a 10 % en peso, con preferencia de 1 a 3 % en peso, basado en el peso total de sólidos; y el modificador es "Epon" 828 el cual es una marca registrada para una forma ligeramente resinificada de éter glicídico de bisfenol A y se utiliza en una proporción del orden de 1 a 15 % en peso, siendo las preferencias de 1 a 3 % en peso, de 10 a 15 % en peso y de 0,5 a 1,5 % en peso, basado en el peso total de sólidos.
- 10.
- 15.

20. Como anteriormente se ha indicado, existen dos criterios principales en la elección del modificador. El primero es su peso molecular y el segundo es su solubilidad en agua. Se puede controlar fácilmente la solubilidad del modificador incluyendo una sustancia de superficie activa en la mezcla de polimerización. Otro criterio en la elección del modificador reside en la compatibilidad del modificador con el polímero.
25. El mejor modo de conseguir este último criterio es el de aparear la solubilidad en agua del modificador con el del monómero o monómeros. Debido a que la solubilidad en agua del modificador puede ser afectado directamente por una sustancia de superficie activa, este último criterio se cumple facil-
- 30.



- mente, por ejemplo, si un plastificante de poliéster que ha de ser incorporado en el polímero tiene una solubilidad en agua de  $0,1 \times 10^{-4}$  molar, deberá elegirse una sustancia de superficie activa poderosa para solubilizar adicionalmente el plastificante, por ejemplo un fenilsulfonato o sulfato de alquilo. Sin embargo, si la solubilidad en agua del plastificante de poliéster es superior a  $1,0 \times 10^{-4}$  molar, puede emplearse una sustancia de superficie activa más débil, por ejemplo un alquilarilpolioxietilensulfonato de sodio.
- 5.
10. vez efectuada la elección del modificador, la elección de la sustancia de superficie activa es relativamente simple y evidente a la vista de lo anteriormente dicho.

- De acuerdo con los requerimientos de esta invención, el procedimiento de la misma puede efectuarse empleando agentes de superficie activa, agentes de suspensión o mezclas de los mismos. Si solamente se emplean agentes de superficie activa, la dispersión polimérica resultante estará en forma de una emulsión con un tamaño de las partículas poliméricas de 0,05 a 250 micras de diámetro. El empleo de agentes de suspensión se traduce en partículas poliméricas de un tamaño superior y la dispersión, naturalmente, es considerada como una suspensión. El tamaño de partícula oscila entre 0,01 y 5 mm de diámetro, con preferencia de 0,1 a 1,01 mm. Pueden emplearse pequeñas cantidades de agentes de superficie activa con los agentes de suspensión, para facilitar la polimerización.
- 15.
- 20.
- 25.

Ejemplos de sustancias de superficie activa conocidas en la técnica, y que pueden emplearse con éxito en el proceso de esta invención, incluyen las siguientes, tomadas por sí solas o en combinación:



- "Benax" 2 A1 (Marca registrada) que es dodecildifeniléter-disulfonato de sodio.
- "Igepal" CO 730 (Marca registrada) que es nonilfenoxipoli(etilenoxi 15)etanol,
5. "Igepon" T 77 (Marca registrada) que es N-metil-N-oleillaurato de sodio.
- "Aerosol" TR (Marca registrada) que es el éster de bis(tridecilo) de sulfosuccinato sódico,
- "Triton" X-200 (Marca registrada) que es alquilarilpoliéter-sulfonato de sodio (solución al 28 % de sólidos),
10. "Sipon" WD (Marca registrada) que es laurilsulfato de sodio y "Siponate" DS-10 (Marca registrada) que es dodecilbencenosulfonato de sodio.
15. Los agentes de suspensión empleados en el proceso de esta invención son solubles en agua y, al contrario que los agentes de superficie activa, no contaminan las partículas poliméricas ya que se eliminan facilmente por lavado. Estos agentes parecen evitar también la aglomeración de las partículas durante la polimerización a la vez que facilitan la suspensión del polímero. Sustancias adecuadas incluyen pequeñas cantidades de agua, polímeros solubles, por ejemplo acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado y/o pueden añadirse a la fase acuosa pequeñas cantidades de sales inorgánicas solubles en agua, tal como fosfato trisódico.
20. La proporción de sustancia de superficie activa puede oscilar preferentemente entre 0,01 y 7,5 % en peso, más preferentemente entre 0,04 y 4,5 % en peso, basado en el peso total de sólidos. La proporción de agentes de suspensión puede seleccionarse de acuerdo con prácticas tradicionalmente conocidas.
- 25.
- 30.



Como ya se ha mencionado, la dispersión acuosa termoendurecible puede obtenerse mezclando las partículas polímeras formadas del monómero principal, monómero reactivo y modificador no reactivo, con una dispersión acuosa del agente reticulante externo.

5.

El agente reticulante externo es principalmente un agente reticulante que se añade durante la caída, es decir después de haberse formado el polímero con el cual se ha de reticular. El agente reticulante externo migra a través de la fase acuosa a las partículas poliméricas dispersadas en la misma.

10.

El agente reticulante externo que puede ser empleado en las composiciones de revestimiento de esta invención, puede caracterizarse como una sustancia que es compatible con el polímero y que contiene grupos capaces de reaccionar con los grupos reactivos del copolímero. Ejemplos de agentes adecuados incluyen resinas de melamina-formaldehído, resinas de urea-formaldehído eterificadas con alcoholes solubles en agua, por ejemplo metanol, alcohol isopropílico o alcoholes insolubles en agua, tal como butanol, pentanol, etc.; resinas epoxi tal como el éter diglicídico de polihidroxifenilos (bisfenol A) condensados de Novalak, etc.) o alcoholes polihidroxi (etilenglicol, glicerol, etc.) o ésteres diglicídicos de ácidos grasos dimerizados.

15.

20.

25.

Las resinas solubles en agua con las cuales pueden mezclarse las dispersiones acuosas polimerizadas de esta invención, pueden caracterizarse como cualquier resina disponible en el comercio que sea soluble en agua a un  $\text{pH} \geq 6$ .

30.

Las partículas poliméricas obtenidas por el proceso de esta invención, pueden formarse en capas, de modo que un grupo reactivo esté en una capa y un grupo reactivo complementario en la otra.



- tario en la otra; esta formación en capas se consigue mediante la adición cronometrada de los monómeros y modificador. Esta adición cronometrada puede realizarse de distintos modos, por ejemplo puede formarse una "semilla" o "núcleo" del monómero principal con parte del monómero reactivo y con lenta adición de las restantes porciones de monómeros y modificador. Esto puede denominarse una técnica de polimerización de "alimentación dividida" y se considera como particularmente útil en la preparación de polímeros en dispersión termoendurecibles, puesto que los grupos reactivos permanecen relativamente aislados durante la polimerización pero bastante próximos para producir un elevado grado de reacción entre los grupos reactivos complementarios sobre el soporte. Este estado aislado se mantiene hasta que las partículas pierden su identidad separada. Con preferencia, el monómero reactivo se incluye en el "núcleo" o "semilla" y se añade el modificador reactivo o el monómero que contiene los grupos reactivos complementarios de modo que se encuentre en las capas más exteriores de las partículas, ya que este tipo de partícula parece ser el más estable.
5. La técnica puede implicar la carga de un recipiente de reacción como más abajo se indica, si bien pueden emplearse variaciones del siguiente esquema. La primera carga comprende una proporción de los componentes solubles en agua mientras que la segunda, que se traduce en la formación de una "semilla" o "núcleo", comprende esencialmente un monómero reactivo y uno o más monómeros principales en forma emulsionada. La tercera carga comprende una emulsión de un modificador reactivo o monómero que contiene los grupos reactivos complementarios y otras proporciones de los monómeros principales. La carga final, la cual es opcional, comprende esencialmente una emulsión de
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



proporciones de los monómeros principales y se utiliza para "limpiar" cualquier modificador reactivo adicional que pueda estar presente.

5. Alternativamente, las partículas poliméricas de esta invención pueden producirse de modo que los grupos reactivos complementarios estén distribuido de modo prácticamente uniforme en todo su espesor.

10. Existen varios métodos conocidos para fabricar dispersiones poliméricas en las cuales las partículas poliméricas son de tipo uniforme y a continuación se indican algunos representativos que pueden ser empleados en el proceso de la invención.

15. Al objeto de simplificar, dichos métodos pueden describirse por los siguientes títulos: 1) proceso de "alimentación de monómeros emulsionados", 2) proceso de "alimentación de monómeros", 3) proceso de "alimentación de modificador" y 4) proceso de "única alimentación".

20. En el proceso de "alimentación de monómeros emulsionados", se emulsionan, mediante fuerte agitación, los monómeros, modificador, una porción de la sustancia de superficie activa y una porción del agua. Estos materiales se cargan lentamente al recipiente de reacción que contiene la totalidad de los otros componentes. La adición de la emulsión puede continuar hasta un periodo de 6-8 horas en función de las solubilidades de los monómeros y modificador.
25. La agitación de la emulsión puede continuarse en el tiempo de la adición, si es necesario.

30. En el método de "alimentación de monómeros", todos los componentes solubles en agua del sistema y agua se cargan al recipiente de reacción y el monómero o monómeros y modifi-



cador se añaden en un periodo de varias horas. Este tiempo de adición depende logicamente de las solubilidades de los diversos componentes.

5. En el tercer método, el proceso de "alimentación de modificador", se cargan en el recipiente de reacción todos los componentes solubles, el modificador y el agua, y el monómero o monómeros se añaden en un periodo de varias horas. Nuevamente, el tiempo de adición depende de las solubilidades del monómero o monómeros.

10. En el método de "única alimentación", se carga en el recipiente parte de la sustancia de superficie activa, iniciador de polimerización y agua, tras lo cual se calienta, y se añade, en un periodo de varias horas, una emulsión de todos los restantes ingredientes.

15. Probablemente, las partículas poliméricas producidas por el proceso de esta invención pueden formarse de modo tal que los grupos reactivos complementarios se sitúan en partículas poliméricas separadas.

20. Si el polímero modificado se ha de utilizar como un revestimiento líquido, el tamaño de las partículas del polímero sintético, dispersado, modificado, puede ser de 0,1 a 5  $\mu$ m. El tamaño de partícula, obtenido, se determina por el método de polimerización.

25. El peso molecular del polímero modificado final puede controlarse mediante la adición de agentes convencionales empleados para este fin, por ejemplo agentes de transferencia de cadena, tales como octilmercaptan primario o éter monometílico de dipropilenglicol.

30. El peso molecular del polímero modificado estará gobernado por el método de polimerización, pero los límites ele-



416919

- gidos para el peso molecular se determinarán en función del uso proyectado para el polímero. Por ejemplo, utilizando la viscosidad intrínseca  $[\eta]$ , medida en decilitros/gramo ( $\text{dl.g.}^{-1}$ ), como una medida del peso molecular, los polímeros de latex
5. tienen normalmente un elevado peso molecular,  $[\eta] > 0,6 \text{ dl.g.}^{-1}$ . Normalmente, para un polímero acrílico,  $[\eta] > 1,0 \text{ dl.g.}^{-1}$ . Al objeto de producir pinturas a partir de los polímeros termoendurecibles, modificados, de elevado peso molecular, que posean elevados valores de brillantez, de acuerdo con
10. la presente invención,  $[\eta]$  se elige preferentemente en un valor que no exceda de  $0,6 \text{ dl.g.}^{-1}$  y más preferentemente deberá ser de  $0,3$  a  $0,4 \text{ dl.g.}^{-1}$ . Se ha encontrado que cuando  $[\eta] < 0,1 \text{ dl.g.}^{-1}$ , se verá afectada la durabilidad y se requerirán cantidades en exceso de agentes de transferencia de cadenas. Cuando los polímeros termoendurecibles, modificados, dispersados, de esta invención, se convierten a una forma particulada seca y se utilizan en una composición de revestimiento en polvo, la gama para  $[\eta]$  es con preferencia de  $0,1$  a  $0,6 \text{ dl.g.}^{-1}$ , y más preferiblemente de  $0,2$  a  $0,4 \text{ dl.g.}^{-1}$ . Se ha
15. encontrado que estos límites proporcionan polímeros que producen películas de una calidad particularmente alta. Verdaderamente, es posible producir películas útiles con polímeros de pesos moleculares superiores.
20. Pueden emplearse también iniciadores convencionales de polimerización. Por ejemplo, pueden usarse persulfatos, peróxido de hidrógeno, perboratos, peróxidos, hidroperóxidos y compuestos azo solubles en los monómeros o en agua con velocidades de reacción formadora de radicales convenientes, incluyendo sistemas redox.
25. Aunque las películas formadas a partir de las dis-
- 30.



- persiones de esta invención pueden reticular a temperatura ambiente sin el empleo de catalizadores, es posible emplear materiales catalíticos para facilitar la reacción de reticulación entre los grupos reactivos complementarios. Dichos catalizadores pueden seleccionarse entre los ya conocidos y utilizados tradicionalmente para esta finalidad, efectuándose la elección particular en base del tipo de grupos reactivos complementarios presentes en la dispersión. Ejemplos de catalizadores que pueden ser empleados para dispersiones que contienen grupos carboxilo y epoxi, son las aminas, tales como dietanolamina, dimetiletanolamina, di-n-propilamina, etilendiamina, hexanodiamina, isoforondiamina, trietanolamina, tetraetilpentamina, trimetilhexanodiamina y similares, y complejos metal-amina, tales como bis(dimetiletanol-amina)acetato de zinc y similares. Otros tipos de catalizador son los ácidos copolimerizados y los ácidos externos, normalmente ácidos inorgánicos u orgánicos fuertes que tienen un  $pK > 4$ . Pueden emplearse catalizadores latentes, tal como la sal de morfolina del ácido p-toluenosulfónico.
- Las dispersiones acuosas poliméricas modificadas de esta invención, pueden formularse en composiciones de revestimiento como ya se ha indicado. Si se desea, pueden incorporarse pigmentos en las dispersiones mediante la formulación de dispersiones de los pigmentos y adición de las mismas a los sistemas de polimerización, antes o después de la polimerización de los monómeros y modificadores. Además, en dichas composiciones pueden incluirse otros aditivos convencionales de las pinturas, cargas, tintes, resinas y similares.
- Las dispersiones acuosas de polímeros modificados, pueden convertirse a una forma particulada seca eliminando el
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



- agua por medios conocidos, por ejemplo por evaporación a presión reducida, secado por aspersión y técnicas de lecho fluidificado. Las partículas poliméricas pueden separarse también del agua mediante centrifuga y dejarse secar a continuación. Estos
5. polvos pueden formularse también en composiciones de revestimiento. Si se desea, pueden incorporarse pigmentos en los polvos mediante la dispersión de los mismos en las dispersiones antes de eliminar el agua. Este método ha resultado ser muy seguro pero pueden utilizarse también otros métodos conocidos
10. en la técnica. Igualmente, pueden incluirse en estas composiciones otros aditivos convencionales para pinturas, por ejemplo cargas, resinas, tintes y similares. Los polvos obtenidos no se aglomeran durante el almacenamiento. Las partículas sinterizan fácilmente y fluyen también fácilmente a las temperaturas de operación. Los revestimientos resultantes son tenaces y duraderos.
- 15.

- El tamaño de partícula del polvo obtenido a partir de las emulsiones, puede variar desde 0,5 a 250 micras de diámetro, en función del uso particular proyectado. Por ejemplo,
20. si el polvo ha de utilizarse como un polvo para pulverización electrostática, el tamaño de partícula puede ser de 10 a 40  $\mu\text{m}$ . de diámetro. Cuando el polvo se ha de emplear en un lecho fluidificado, el tamaño de partícula variará desde 40 a 80  $\mu\text{m}$ . de diámetro. Por último, si el polvo se ha
25. de emplear como un compuesto de moldeo, el tamaño de partícula puede oscilar desde 80 a 250 micras de diámetro.

- Los polímeros de adición, termoendurecibles, modificados de esta invención, en dispersión acuosa o en forma particulada seca, pueden emplearse como adhesivos, compuestos de
30. moldeo y como revestimientos, particularmente para sustratos



- de cristal y acero sobre los cuales muestran una adhesión sobresaliente. Cuando se utilizan como revestimientos, las composiciones pueden aplicarse a los sustratos de acuerdo con los métodos tradicionales, por ejemplo, por inmersión, laminación y similares, o pueden utilizarse en sistemas electroforéticos de revestimiento, en sistemas de revestimiento con polvos mediante pulverización electrostática y en sistemas de revestimientos en lecho fluidificado, en función de la forma de las composiciones y sustratos.
- 5.
10. Los polímeros modificados de la presente invención han resultado tener una excelente utilidad en revestimientos para sustratos de vidrio, en especial recipientes de cristal, por ejemplo, botellas. Cuando se aplican los revestimientos a la superficie exterior de botellas de cristal, se protege la superficie y el contenido de la botella y puede, en adición, ocultar el contenido. Evidentemente, cuando dichos revestimientos están pigmentados, se puede añadir la característica deseable de apariencia estética. En el caso de que los revestimientos se apliquen de modo que la película resultante tenga un espesor superior o igual a 0,0127 mm, se consigue una protección más quebradiza. Si la película resultante tiene un espesor inferior o igual a 0,0127 mm, se consigue la lubricación de la superficie. La lubricación superficial facilita la manipulación y procesado de botellas de cristal, puesto que reduce sustancialmente la tendencia de dichas botellas hacia la auto-adherencia, en particular durante el procesado en húmedo. Esto constituye una característica muy importante puesto que el contacto de esta naturaleza entre las botellas, durante el procesado, reduce la vida de las mismas en un factor de por lo menos un tercio. Los revestimientos pueden apli-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



carce a los recipientes de cristal durante su fabricación cuando los mismos se han enfriado a una temperatura apropiada. Alternativamente, los revestimientos pueden aplicarse a botellas recalentadas. No solamente se derivan las anteriores ventajas, sino que también los revestimientos pueden aplicarse en forma de dispersiones acuosas o polvos secos sin el empleo de disolventes orgánicos inflamables, altamente volátiles.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Además de la anterior utilidad específica, se ha encontrado que los revestimientos son muy útiles como revestimientos de recipientes de lámina metálica, por ejemplo, acero libre de estaño a partir del cual se fabrican botes de conservas. Los botes están formados de láminas metálicas pre-revestidas, normalmente de modo que la superficie revestida forma el interior de los mismos. Las características adhesivas de estas composiciones, cuando se aplican al sustrato metálico, son tales que la juntura y sellado de los botes puede efectuarse con las composiciones de esta invención sin emplear las composiciones de sellado por juntura convencionalmente conocidas. Esto representa un ahorro sustancial tanto en los costes de procesado como de material. Los revestimientos pueden aplicarse desde luego de acuerdo con los métodos anteriormente descritos. Nuevamente, los revestimientos ofrecen la característica de seguridad muy atractiva de requerir disolventes no inflamables para su aplicación.

Otro empleo de las dispersiones acuosas termoendurecibles de esta invención es como resinas aglutinantes de esterilla de fibra de vidrio.

Una ventaja particularmente útil de los revestimientos de esta invención, reside en que los mismos exhiben la propiedad de reflujo, es decir, los revestimientos pueden apli



- carce a sustratos y cocerse, tras lo cual puede lijarse con papel de lija fina a una superficie plana, abrasionada, de bajo brillo, que, tras otra cocción, se restaurará a una superficie lisa de alta brillantez. De este modo, las presen-
5. tes composiciones de revestimiento poseen aplicación particular como acabados comerciales para automóviles. Debe observarse que cuando se utiliza una composición de revestimiento en sistemas de reflujo, la viscosidad intrínseca  $[M]$  de la dispersión polimérica no deberá ser superior preferentemente a
10.  $0,5 \text{ dl. g}^{-1}$ .
- Un ejemplo de los modificadores no reactivos que consisten en poliésteras de bajo peso molecular y que se utiliza en los siguientes ejemplos con el modificador reactivo, consiste en un poliéster de ácido adípico/dietilenglicol/alcohol
15. bencílico que se preparó del siguiente modo:
- En un matríz equipado con un agitador, condensador de reflujo, separador de agua, termómetro y medios de calentamiento, se introdujo una carga de 292 g de ácido adípico, 106 g de dietilenglicol y 25 g de tolueno. El lote se calentó
20. a una gama de temperatura de 160 a 180°C, reuniéndose unos 36 g de agua, y alcanzándose un índice de acidez de 310 (miliequivalentes de KOH por gramo). Se añadió entonces un exceso de alcohol bencílico (300 g) y se retiró el agua a una temperatura del lote de 240°C. Una vez obtenido un índice de
25. acidez de 1 a 2, se separó el exceso de alcohol bencílico (unos 80 g). El poliéster era un líquido móvil de color amarillo paja.
- La presente invención se ilustra por los siguientes ejemplos, los cuales describen varias versiones de la misma.
30. Todas las partes, porcentajes y relaciones son en peso a menos



que se especifique lo contrario.

5. Los ejemplos 1 a 28 ilustran el proceso de esta invención, en el cual las partículas de polímero resultantes son formadas con los grupos reactivos complementarios situados en distintas capas de las partículas.

10. Los ejemplos 29 a 59 ilustran el proceso de esta invención, en donde las partículas de polímero resultantes contienen el modificador o modificadores no reactivos o reactivos distribuidos practicamente de forma uniforme por todo su espesor.

15. Los ejemplos 60 a 64 ilustran el proceso de esta invención en donde la dispersión acuosa está en forma de una suspensión y las partículas de polímero resultantes contienen el modificador reactivo o no reactivo distribuido practicamente de forma uniforme por todo su espesor.

20. Los ejemplos 65 a 69 ilustran el proceso de esta invención, en donde la dispersión acuosa de los constituyentes de polimerización incluye un monómero reactivo y la dispersión polimérica está mezclada con una dispersión acuosa de un agente reticulante externo que contiene grupos reactivos complementarios.

Los ejemplos 70 a 73 ilustran los diversos empleos de las dispersiones termoendurecibles de esta invención.

25. El ejemplo 74 ilustra la mezcla de una dispersión acuosa termoendurecible de la invención con una resina soluble en agua.

416919 - 27 -



EJEMPLO 1

| <u>Carga No.</u> | <u>Ingredientes</u>                                                | <u>Partes</u> | <u>Operación</u>                                     |
|------------------|--------------------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------------------------|
| 1                | Alquilarilpoliétersulfonato de sodio (solución al 28% de sólidos)  | 3,6           |                                                      |
|                  | Agua                                                               | 100,0         | Se carga al matraz                                   |
|                  | Persulfato sódico                                                  | 1,0           | Se calienta a 92°                                    |
|                  | Bicarbonato sódico                                                 | 1,0           |                                                      |
| 2                | Estireno                                                           | 180           |                                                      |
|                  | Acrilato de butilo                                                 | 120           | Se emulsiona por agitación                           |
|                  | Acido metacrílico                                                  | 37,5          | Se añade en 2,5 horas. Mantenido $\frac{1}{2}$ hora. |
|                  | Plastificante de ácido adípico/dietilenglicol/alcohol bencílico    | 45            | Se enfría a 80°C                                     |
|                  | Agua                                                               | 350           |                                                      |
|                  | Alquilarilpoliétersulfonato de sodio (solución al 28 % de sólidos) | 15            |                                                      |
|                  | 1-octanotiol                                                       | 0,25          |                                                      |
|                  | Persulfato sódico                                                  | 1,0           |                                                      |
| 3                | Estireno                                                           | 48            |                                                      |
|                  | Acrilato de butilo                                                 | 32            | Se emulsiona y se añade en 1 hora a 80°C.            |
|                  | "Epon" 826                                                         | 43,5          | Se mantiene 10 minutos                               |
|                  | "Benax" 2 A1                                                       | 3,0           |                                                      |
|                  | "Igepal" CO 730                                                    | 0,5           |                                                      |
|                  | Agua                                                               | 140,0         |                                                      |
|                  | 1-octanotiol                                                       | 0,25          |                                                      |
|                  | Persulfato sódico                                                  | 0,25          |                                                      |
| 4                | Estireno                                                           | 10,7          |                                                      |
|                  | Acrilato de butilo                                                 | 7,3           | Se añade en media hora. Se mantiene 1 hora.          |
|                  | "Benax" 2 A1                                                       | 1,0           | Se enfría a 40°C                                     |
|                  | Agua                                                               | 20,0          |                                                      |
|                  | Persulfato sódico                                                  | 0,1           |                                                      |

EJEMPLO 2

Resina de estireno/acrilato de butilo/ácido metacrílico/epoxi, (64,4/27,6/8,0/3,7)

| <u>Carga No.</u> | <u>Ingredientes</u>                                                | <u>Partes</u> | <u>Operación</u>                                                                                                       |
|------------------|--------------------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                | Alquilarilpoliétersulfonato de sodio (solución al 28 % de sólidos) | 3,6           |                                                                                                                        |
|                  | Agua                                                               | 100,0         |                                                                                                                        |
|                  | Persulfato sódico                                                  | 1,0           |                                                                                                                        |
|                  | Bicarbonato sódico                                                 | 1,0           |                                                                                                                        |
| 2                | Estireno                                                           | 258           |                                                                                                                        |
|                  | Acrilato de butilo                                                 | 110           |                                                                                                                        |
|                  | Acido metacrílico                                                  | 40            |                                                                                                                        |
|                  | Agua                                                               | 400           |                                                                                                                        |
|                  | Alquilarilpoliétersulfonato de sodio (solución al 28 % de sólidos) | 15            | Vigorosamente agitado hasta el estado emulsionado                                                                      |
|                  | Persulfato sódico                                                  | 1,0           |                                                                                                                        |
| 3                | 1-octanotiol                                                       | 0,75          |                                                                                                                        |
|                  | Estireno                                                           | 51,5          |                                                                                                                        |
|                  | Acrilato de butilo                                                 | 22,1          |                                                                                                                        |
|                  | "Epon" 826                                                         | 18,5          | El "Epon" se disuelve en los números y entonces se añade el agua y surfactantes. Se agita hasta el estado emulsionado. |
|                  | "Benax" 2 Al                                                       | 3,0           |                                                                                                                        |
|                  | "Igepal" CO 730                                                    | 0,5           |                                                                                                                        |
|                  | Agua                                                               | 100           |                                                                                                                        |
|                  | Persulfato sódico                                                  | 0,25          |                                                                                                                        |
| 1-octanotiol     | 0,25                                                               |               |                                                                                                                        |
| 4                | Estireno                                                           | 12,9          |                                                                                                                        |
|                  | Acrilato de butilo                                                 | 5,5           |                                                                                                                        |
|                  | "Benax" 2 Al                                                       | 1,0           | Se agita hasta el estado emulsionado.                                                                                  |
|                  | Agua                                                               | 32            |                                                                                                                        |
|                  | Persulfato sódico                                                  | 0,1           |                                                                                                                        |



5. La carga No. 1 se calentó a 92°C y se añadió, en 3 horas, la carga No. 2 preemulsionada. La temperatura se mantuvo en 90°C, manteniéndose el conjunto durante 30 minutos. A continuación se enfrió el conjunto a 80°C. Se añadió, en 1 hora, la carga pre-emulsionada No. 3 y se mantuvo el conjunto durante 30 minutos. En el espacio de 15 minutos, se añadió la carga No. 4. El conjunto se mantuvo a 80°C durante 2 horas, en cuyo tiempo se realizaron, en un intervalo de 30 minutos, dos adiciones de 0,25 g de persulfato sódico en 5 gramos de agua. Contenido en sólidos, 44,5 %. Conversión, 99 %.

10. Empleando las mismas proporciones monoméricas del ejemplo 2, se prepararon las dispersiones polímeras indicadas en la siguiente Tabla I. Puesto que se incrementó el nivel de resina epoxi, se aumentó igualmente la cantidad de agua al objeto de mantener equivalente el contenido en sólidos, por ejemplo a un nivel de resina epoxi de 18,6 %. La cantidad de "Epon" 826 en la carga No. 3 fué de 93 g y la cantidad de agua de 190 g.

20. TABLA I

| Ejemplo No. | Nivel "Epon"/Nivel poliéster <sup>®</sup> (% sobre los sólidos de polímero) | Sólidos % | Viscosidad reducida dl./g. | Concentración g./dl. | MFT °C |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------|----------------------------|----------------------|--------|
| 3           | 3,7 / 0                                                                     | 44,5      | 0,42                       | 0,51                 | 65,5   |
| 4           | 4,65 / 0                                                                    | 44,4      | 0,45                       | 0,45                 | 65,5   |
| 5           | 6,2 / 0                                                                     | 44,1      | 0,43                       | 0,50                 | 60,0   |
| 6           | 9,3 / 0                                                                     | 43,9      | 0,40                       | 0,52                 | 51,7   |
| 7           | 18,6 / 0                                                                    | 44,0      | 0,36                       | 0,52                 | 37,8   |
| 8           | 6,2 / 6,0                                                                   | 44,3      | 0,37                       | 0,53                 | 43,3   |
| 9           | 9,3 / 6,0                                                                   | 44,1      | 0,36                       | 0,50                 | 37,8   |



TABLA I (Continuación)

| Ejemplo No. | Nivel "Epon"/Nivel poliéster <sup>⊗</sup> (% sobre los sólidos de polímero) | Sólidos % | Viscosidad reducida dl./g. | Concentración g./dl. | MFT °C |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------|----------------------------|----------------------|--------|
| 10          | 18,6/ 6,0                                                                   | 43,9      | 0,35                       | / 0,51               | 25,6   |
| 11          | 6,2/12,0                                                                    | 43,7      | 0,29                       | / 0,51               | 25,6   |
| 12          | 9,3/12,0                                                                    | 43,9      | 0,29                       | / 0,52               | 23,9   |
| 13          | 18,6/12,0                                                                   | 43,9      | 0,30                       | / 0,52               | 22,7   |

<sup>⊗</sup> Poliéster de ácido adípico/dietilenglicol/alcohol bencílico.

5. MFT: temperatura mínima filmógena empleando una barra de gradiente térmico que opera entre 65,5 y 22,7°C.

10. A partir de la Tabla I puede verse que la resina epoxi puede ser utilizada como plastificante con respecto a la coalescencia a baja temperatura de las partículas de latex. Sin embargo, el poliéster es aproximadamente un 50 % más eficaz que la resina epoxi en la depresión de la MFT.

15. En el caso de que existan algunos signos de inestabilidad del latex, observados en un almacenamiento prolongado, las pequeñas adiciones de una base, por ejemplo, monoetanolamina, en una cantidad suficiente para neutralizar 5 - 10 % del ácido total en el polímero, servirán para estabilizar el latex. Este puede encontrarse a elevados niveles de resina epoxi y/o plastificantes de poliéster.

20. En la siguiente Tabla II se describen ejemplos de películas no pigmentadas empleando dispersiones polímeras preparadas de acuerdo con la presente invención.

416919

- 31 -



TABLA II

| Ejemplo No. | Películas no pigmentadas<br>Composición (partes)                          | Agente de transferencia de cadenas                | Adhesión a cristal | Resistencia al agua*                                               |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 14          | MMA/BA/"Epon" 826/MA (49,0/38,8/6,6/5,6)                                  | 10 % dipropilenglicol monometil-éter              | excelente          | ningún daño o reblandecimiento                                     |
| 15          | MMA/BA/"Epon" 826/MA/Plastificante (58,7/25,0/6,3/5,4/4,6)                | "                                                 | "                  | "                                                                  |
| 16          | MMA/BA/"Epon" 826/MA (49,0/38,8/6,6/5,6)                                  | "                                                 | "                  | "                                                                  |
| 17          | S/BA/"Epon" 826/MA (49,0/38,8/6,6/5,6)                                    | "                                                 | "                  | "                                                                  |
| 18          | S/MMA/BA/"Epon" 826/MA (36,8/12,2/6,6/5,6)                                | "                                                 | "                  | "                                                                  |
| 19          | S/BA/"Epon" 826/MA/Plastificante (57,2/24,4/8,7/5,3/4,4)                  | "                                                 | "                  | "                                                                  |
| 20          | S/BA/"Epon" 826/MA/Plastificante (54,5/23,2/8,2/10,0/4,1)                 | "                                                 | "                  | ningún daño, marcado por agua o pérdida de adhesión                |
| 21          | S/BA/AAM/"Epon" 826/MA/Plastificante (56,5/24,0/1,7/8,5/5,0/4,3)          | "                                                 | "                  | "                                                                  |
| 22          | S/BA/"Epon" 826/MA/MAAM/Plastificante (55,0/23,3/8,5/5,0/4,1)             | "                                                 | buena              | "                                                                  |
| 23          | S/BA/"Epon" 826/"Carbowax" 1500/Plastificante (55,0/23,3/8,5/5,0/4,1/4,1) | "                                                 | "                  | "                                                                  |
| 24          | S/BA/"Epon" 826/MA/Plastificante (38,7/38,7/10,0/8,4/4,1)                 | "                                                 | "                  | se presenta un ligero reblandecimiento                             |
| 25          | MMA/BA/GMA/MA/Plastificante (75,0/8,5/2,2/3,3/11,0)                       | "                                                 | regular            | ningún daño                                                        |
| 26          | MMA/BA/"Epon" 826/MA/Plastificante (70,0/10,6/1,0/3,0/15,4)               | "                                                 | pobre              | ningún daño, cierta entrada de agua a través de las áreas raspadas |
| 27          | MMA/BA/"Epon" 826/MA (64,0/26,8/4,8/4,4)                                  | "                                                 | excelente          | "                                                                  |
| 28          | S/BA/"Epon" 826/MA/Plastificante (61,5/26,3/4,7/2,8/4,7)                  | 0,2 % sobre los monómeros ácido mercaptosuccínico | "                  | "                                                                  |



- ≡ 12 horas a temperatura ambiente
- ≡ No se empleó la cuarta carga, es decir, ninguna carga final para terminar la polimerización
- S = Estireno
5. MMA = metacrilato de metilo
- BA = acrilato de butilo
- MA = ácido metacrílico
- AAM = acrilamida
- MAAm = metacrilamida
10. GMA = metacrilato de glicidilo
- Plastificante = ácido adípico/dietilenglicol/poliéster de alcohol bencílico.

EJEMPLO 29

15. Copolímero de estireno/acrilato de butilo/ácido metacrílico/  
"Epon" 826 en una relación de 39,3/45,1/5,9/9,7
- Método I - Proceso de "alimentación de monómero emulsionado"
- a) En un matrás equipado con agitador, condensador de reflujo, tubo de adición y medios de calentamiento o cocción, se añadió una carga inicial de 2 partes de "Benax" 2 A1 (45 %),
20. 0,66 partes de "Igepal" CO 730, 100 partes de agua, 1 parte de persulfato sódico y 1 parte de bicarbonato sódico, calentándose a 80 - 90°C. Se preparó, mediante fuerte agitación de la alimentación, una alimentación de monómero emulsionado consistente en 202,5 partes de estireno, 232,5 partes de acrilato
25. de butilo, 30 partes de ácido metacrílico, 50 g de "Benax" 2 A1 (45 %), 480 partes de agua, 9,3 partes de "Benax" 2 A1, 2,8 partes de "Igepal" CO 730 y 1 parte de persulfato sódico. La alimentación emulsionada se mantuvo en agitación empleando un dispositivo agitador y se añadió, en un periodo de 3 horas.
30. Al final de esta adición, la temperatura fué mantenida a 90°C



416919

5. durante 15 minutos y a continuación se añadieron 0,5 g de persulfato sódico y 10 g de agua. El conjunto se mantuvo entonces durante 30 minutos más. Se obtuvo una dispersión acuosa con un contenido en sólidos del 45,3 % y una conversión del 97 %.
- Al objeto de que la dispersión resultante formara una película a temperatura ambiente (24°C), puede añadirse aproximadamente un 10 % de dipropilenglicolmonometiléter o dietilenglicolmonobutiléter, como una solución al 50 %, a la
10. dispersión parcialmente neutralizada (30 %).
- b) Un copolímero similar de estireno/acrilato de butilo/ácido metacrílico/"Epon" 826 en una relación de 37,9/47,0/5,7/9,4, preparado a 80°C, proporcionó una conversión del 99 % y la película se formó fácilmente a temperatura ambiente.
15. Método II - Proceso de "alimentación de monómero"
- Empleando idéntica carga total que en el Método I, se cargaron al matríz todos los componentes solubles en agua, emulsionante y agua, calentándose a 90°C. La mitad del persulfato se disolvió en agua para dar una solución al 3 %, la cual
20. se retuvo. Entonces, se añadieron los monómeros y modificador de acuerdo a las proporciones usadas en el Método I. La solución de persulfato se añadió por separado durante las tres horas finales de adición solamente.
- Método III - Proceso de "alimentación de modificador"
25. Este proceso fué similar al Método II excepto que el modificador se añadió a la carga acuosa y se agitó vigorosamente para dar una dispersión lechosa. Los monómeros adicionales fueron añadidos entonces como se ha indicado en el Método II.

EJEMPLO 30Método IV - Proceso de "una sola alimentación"

5. Copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de butilo/ácido metacrílico/N-metilolacrilamida/poliéster de diadipato de dibencildietilenglicol, en una relación de 66,17/7,35/2,0/4,61/19,87.

10. Se calentó a 92°C, una carga de 3,6 partes de alquil arilpoliéter sulfonato de sodio (solución al 28 % en sólidos), 100 partes de agua, 1 parte de persulfato sódico y 1 parte de bicarbonato sódico. Se añadió, en un periodo de 2 horas, una emulsión de 10 partes de ácido metacrílico, 333 partes de metacrilato de metilo, 37 partes de acrilato de butilo, 100 partes de poliéster, 28 partes de N-metilolacrilamida, 20 partes de alquilarilpoliéter sulfonato de sodio (solución al 28 % en sólidos), 432 partes de agua, 1 parte de persulfato sódico y 25 partes de dipropilenglicolmonometiléter. La dispersión espesó hacia el final de esta adición y, de este modo, se añadió un extra de 165 partes de agua, y el conjunto se mantuvo durante  $\frac{1}{2}$  hora. A continuación, se añadió, como catalizador, 20. 1,3 g de monoetanolamina disuelta en 20 g de agua.

25. El latex resultante se elaboró a una pintura empleando suficiente latex para dar 46 g de sólido con 40 g (basado en agua/dipropilenglicolmonometiléter, 80/20) de tintados blanco al 66 %. La pintura fué pulverizada a un contenido en sólidos del 46,5 % sobre un panel negro imprimado por inmersión y acero al zinc fosfatado. La película fué sometida a un secado con aire instantáneo, de 10 minutos, seguido por una cocción de 30 minutos a 149°C.

30. La película obtenida tenía un elevado brillo (60 %) y una excelente resistencia a la humedad de condensación a



65,5°C. Después de una cocción de 10 horas a 60°C, fué posible el reflujo y el lijado con papel 600 fué satisfactorio. No fué posible reflujo alguno después de 15 horas a 121°C.

5. La N-metilolacrilamida se preparó como más abajo se indica, siguiendo el método descrito en la Patente USA No. 3.064.050 y Chemical Abstracts 58, 6700d.

10. En un matríz se colocó una carga de 945 g de paraformo (polímero de formaldehído al 91 % de sólidos), 620 g de agua y 20 g de trietilamina, calentándose a 100°C durante 2 horas.

15. Se añadió otra carga de 0,4 g de cupferron (sal amónica de N-nitroso-N-fenilhidroxilamina), 23 g de trietilamina y 2.310 g de acrilamida (95 %) y la temperatura se rebajó a 50°C. La temperatura se mantuvo entonces a 50°C, durante 2 horas.

#### EJEMPLO 31

#### Método IV - Proceso de "una sola alimentación"

20. Copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de butilo/ácido metacrílico/poliéster de diadipato de dibencildietilenglicol/acrilamida de hidroximetildiacetona, en una relación de 67,84/7,42/3,09/20,62/1,03.

25. Se calentó a 80°C, una carga de 3,6 partes de sal sódica de alquilarilpoliéster sulfonato (solución al 28 % en sólidos), 100 partes de agua, 1 parte de persulfato sódico, 1 parte de bicarbonato sódico. A continuación, se añadió, en un periodo de 3 horas, una emulsión de 329 partes de metacrilato de metilo, 36 partes de acrilato de butilo, 15 partes de ácido metacrílico, 100 partes de modificador de poliéster de diadipato de dibencildietilenglicol, 5 partes de acrilamida de hidroximetildiacetona, 384 partes de agua, 48 partes de

30.



dipropilenglicolmonometiléter y 1 parte de persulfato sódico. El conjunto se mantuvo durante 30 minutos y entonces se añadió un catalizador consistente en 3 g de monoetanolamina disuelta en 20 g de agua.

5. El latex resultante se elaboró a una pintura del mismo modo descrito en el ejemplo 30, cuya pintura se pulverizó a un 46,5 % en peso de sólidos sobre panel negro imprimado por inmersión y acero al zinc fosfatado. La película resultante poseía las características descritas para la película del ejemplo 30.
- 10.

En las siguientes Tablas III, IV y V, se muestran otros ejemplos de polímeros preparados de acuerdo con el método de la invención.

TABLA III

15. Método I - Proceso de "alimentación emulsionado"

| Ejemplo No. | Monómeros principales MMA/BA % | Monómero reactivo MA % | Modificador reactivo % | Sustancia de superficie activa   | Agente de transferencia de cadenas | Temperatura fil-mógena mínima, °C |
|-------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| 32          | 90/10                          | 6,0                    | "Genepoxy" M205 20,0   | "Triton" X-200                   |                                    | 43,3                              |
| 33          | 90/10                          | 6,0                    | "Epon" 812 20,0        | "Triton" X-200                   | 7,5 U                              | 54,4                              |
| 34          | 46,5/53,5                      | 5,8                    | "Epon" 828 9,7         | "Benax" 2 Al/<br>"Igepal" CO 730 |                                    | Temperatura ambiente              |
| 35          | 50/50                          | 5,5                    | "Epon" 812 9,1         | "Benax" 2 Al/<br>"Igepal" 710    |                                    | 23,9                              |
| 36          | 46,5/53,5                      | 5,8                    | "Epon" 826 9,7         | "Benax" 2 Al/<br>"Igepal" CO 730 |                                    | Temperatura ambiente              |

MMA/BA = metacrilato de metilo/acrilato de butilo



MA = ácido metacrílico

U = Dipropilenglicolmonometiléter  
(de agua en la alimentación)

M = Octilmercaptan primario (% de monómeros)

TABLA IV

Método III - Proceso de "alimentación de modificador"

| Ejem<br>plo<br>No. | Monómeros<br>principales<br>S/BA<br>% | Monómero<br>reactivo<br>MA<br>% | Modificador<br>reactivo<br>% | Sustancia<br>de super-<br>ficie ac-<br>tiva | Agente de<br>transfe-<br>rencia de<br>cadenas | Tempera-<br>tura fil-<br>mógena<br>mínima,<br>°C. |
|--------------------|---------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 37                 | 46,5/53,5                             | 5,8                             | "Genepoxi" 7,7<br>M205       | "Benax"<br>2 Al/<br>"Igepal"<br>CO 730      |                                               | Tempera-<br>tura am-<br>biente                    |

S/BA = Estireno/acrilato de butilo

MA = Acido metacrílico

U = Dipropilenglicolmonometiléter  
(% de agua en la alimentación)

M = Octilmercaptan primario  
(% de monómeros)

TABLA V

Método IV - Proceso de "una sola alimentación"

| Ejem<br>plo<br>No. | Copolímero                                                                         | Modificador<br>reactivo<br>% | Adhesión<br>a cris-<br>tal | Resistencia<br>al deter-<br>gente-cáustico <sup>Ⓜ</sup> |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------------|
| 38                 | Metacrilato de metilo/<br>acrilato de butilo/ácido<br>metacrílico<br>39,2/45,0/5,8 | "Epon" 828 10,0              | excelente                  | adhesión per-<br>dida                                   |
| 39                 | Estireno/acrilato de<br>butilo/ácido metacrí-<br>lico<br>39,2/45,0/5,8             | "Epon" 826 10,0              | excelente                  | se presenta un<br>ligero reblan-<br>decimiento          |

<sup>Ⓜ</sup> 30 minutos a 65,5°C en una solución de 4 % NaOH + Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

416919



En los siguientes ejemplos 40 a 44, se ilustra el empleo del proceso de "Alimentación monómera".

EJEMPLO 40

(Modificador reactivo)

5. Copolímero estireno/acrilato de butilo/ácido metacrílico/"Epon" 826 en una relación de 46,5/46,5/2,0/5,0.

10. A un matríz equipado con agitador, condensador de reflujo y manto de calentamiento, se añadió una primera carga consistente en 3,6 partes de "Triton" X 200, 660 partes de agua, 1 parte de persulfato sódico y 1 parte de bicarbonato sódico, calentándose a 80 - 85°C. A la carga inicial, se añadió, en un periodo de 2 a 3 horas, empleando una bomba dosificadora a una velocidad de 100 ml/hora, durante los primeros 30 minutos, una solución ligeramente opalescente de una segunda carga que comprendía 251 partes de estireno, 251 partes de acrilato de butilo, 11 partes de ácido metacrílico, 27 partes de "Epon" 826, 10,7 partes de "Triton" X200 y 6,7 partes de "Benax" 2 Al (45 %). La suspensión de los surfactantes se mantuvo por agitación de la segunda carga, lentamente, durante la adición. 30 minutos después de la adición, se añadieron al latex 5 ml de una solución al 2 % de metabisulfito sódico y unas cuantas gotas de hidróperóxido de t-butilo, para asegurar la reacción completa. Se obtuvo un latex estable blanco azulado, con un contenido total en sólidos del 43,6 %.

25. EJEMPLO 41

(Modificador reactivo)

- Metacrilato de metilo/acrilato de butilo/ácido metacrílico/"Epon" 812 en la relación de 46,5/46,5/2,0/5,0.

30. A un matríz equipado con agitador, condensador de reflujo y manto de calentamiento, se añadió una primera carga



- que comprendía 3,6 partes de "Triton" X 200, 660 partes de agua, 1 parte de persulfato sódico y 1 parte de bicarbonato sódico, calentándose a 80 - 85°C. A la carga inicial, se añadió, en un periodo de 2 a 3 horas, empleando una bomba de dosificación a una velocidad de 100 ml/hora, durante los primeros 30 minutos, una solución ligeramente opalescente de una segunda carga que comprendía 251 partes de metacrilato de metilo, 251 partes de acrilato de butilo, 11 partes de ácido metacrílico, 27 partes de "Epon" 812 y una mezcla predisuelta de 10,7 partes de "Triton" X 200, 6,7 partes "Benax" 2 Al (45 %) y 1 parte de persulfato sódico. La suspensión de los surfactantes se mantuvo por agitación de la segunda carga, lentamente, durante la adición. 30 minutos después de la adición, se añadieron 5 ml de una solución al 2 % de metabisulfito sódico y unas cuantas gotas de hidroperóxido de t-butilo, al objeto de asegurar la reacción completa. Se obtuvo un latex estable, blanco azulado, con un contenido total en sólidos del 42,1 % y que poseía una ligera cantidad de coagulo.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 42

20. (Modificador no reactivo y modificador reactivo)  
Metacrilato de metilo/acrilato de butilo/ácido metacrílico/  
plastificante de poliéster de diadipato de dibencildietilenglicol/"Epon" 826, en una relación de 69,5/8,7/4,4/8,7/8,7.
25. En un matríz equipado con agitador, condensador de reflujo y manto de calentamiento, se añadió una primera carga consistente en 3,6 partes de "Triton" X 200, 666 partes de agua, 1 parte de persulfato sódico y 1 parte de bicarbonato sódico, calentándose a 80 - 85°C. A esta carga, se añadió, en un periodo de 2 a 3 horas, empleando una bomba de dosificación a la velocidad de 100 ml/hora, durante los primeros 30
- 30.



- minutos, una solución ligeramente opalescente de una segunda carga que comprendía 375 partes de metacrilato de metilo, 46 partes de acrilato de butilo, 24 partes de ácido metacrílico, 46 partes del plastificante y 46 partes de "Epon" 826 y una
5. mezcla predisuelta de 10,7 partes de "Triton" X200, 6,7 partes de "Benax" 2 A1 y 1 parte de persulfato sódico. La suspensión de los surfactantes se mantuvo por agitación lenta de la segunda carga durante la adición. 30 minutos después de la adición, se añadieron al latex 5 ml de una solución al 2 % de
10. metabisulfito sódico y unas cuantas gotas de hidróperóxido de t-butilo, para asegurar la reacción completa. Se obtuvo un latex estable, blanco amarillento, con un contenido total en sólidos del 40,3 %, que poseía una clara cantidad de coágulo.

#### EJEMPLO 43

15. (Modificador no reactivo y modificador reactivo)  
Estireno/acrilato de butilo/ácido metacrílico/plastificante de poliéster de diadipato de dibencildietilenglicol/"Epon" 812 en la relación 69,5/8,7/4,4/8,7/8,7.

20. Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 41 y sustituyendo el metacrilato de metilo por estireno, se obtuvo un latex blanco amarillento con un contenido total en sólidos del 40,3 %, que poseía una clara cantidad de coágulo.

#### EJEMPLO 44

25. (Modificador reactivo)  
Metacrilato de metilo/acrilato de butilo/acrilamida/"Uformite" MM83 en la relación 76,42/9,25/5,00/9,33 (sobre una base de 100 % en sólidos).

30. En un matríz equipado con agitador, condensador de reflujo y manto de calentamiento, se añadió una primera carga consistente en 3,6 partes de "Triton" X200, 610 partes de



5. agua, 1 parte de persulfato sódico y 3 partes de bicarbonato sódico, calentándose a 90 - 94°C. A la carga inicial, se añadió, mediante una bomba dosificadora, en un periodo de 3 a 4 horas, una segunda carga consistente en 27 partes de acrilamida y 25 partes de agua, y una tercera carga consistente en 413 partes de metacrilato de metilo, 50 partes de acrilato de butilo, 63 partes (solución al 80 % en isopropanol de "Uformite" MM83 (marca registrada para una resina de melamina-formaldehído) y una mezcla predisuelta de 10,7 partes de "Triton" X200, 6,7 partes de "Benax" 2 Al y 1 parte de persulfato sódico, tras lo cual la mezcla total se mantuvo durante 30 minutos. De este modo, se obtuvo un latex muy viscoso con un contenido total en sólidos del 42 %. Para promover la estabilidad del latex, se añadieron de 10 a 15 g de una solución amoniaca concentrada.
- 10.
- 15.

En la siguiente Tabla VI, se enumeran las propiedades de las películas preparadas a partir de algunos de los látices de los ejemplos anteriores.

TABLA VI

| Ejemplo No. | Conversión % | $RV^{\#}/(Conc.)$<br>dl/g. (%) | $[\eta]^{\#}$<br>dl/g. | Temperatura<br>filmógena<br>mínima, °C. |
|-------------|--------------|--------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|
| 20. 41      | 97           | 0,57(1,00)                     | 0,48                   | 21,1                                    |
| 42          | 94           | 2,75(1,11)                     | 1,48                   | 21,1                                    |
| 43          | 94           | 0,69(1,03)                     | 0,57                   | > 65,5                                  |
| 44          | 90           |                                |                        | > 65,5                                  |
| 25. 45      | 90           |                                |                        | > 65,5                                  |

<sup>#</sup> Solución en dimetilformamida.



En los siguientes ejemplos 45 a 51 de la Tabla VII, se muestran otros ejemplos de polímeros obtenidos mediante el proceso de la presente invención.

En la siguiente Tabla VIII se indican los resultados de los estudios de resistencia a los detergentes efectuados sobre varias películas formadas a partir de las composiciones polímeras de la presente invención. Las películas estudiadas fueron aplicadas a paneles de cristal y sometidas a cocción, durante 30 minutos, a 149°C.

TABLA VII.

| Ejem<br>plo<br>No. | Monómeros<br>principa-<br>les<br>S/BA % | Monómero<br>reactivo<br>MA/AAm<br>% | "Epon" 826 | Poliéster<br>de diadi-<br>pato de<br>dibencil-<br>dietilen-<br>glicol | "Cardura" E | Temperatu-<br>ra filmó-<br>gena míni-<br>ma,<br>°C |
|--------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------|------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------|----------------------------------------------------|
| 45                 | 57,9/24,6                               | 3,1/2,0                             | 7,2        | 5,2                                                                   | -           | 26,7                                               |
| 46                 | 56,8/24,2                               | 4,7/2,0                             | 7,2        | 5,1                                                                   | -           | 26,7                                               |
| 47                 | 38,8/38,8                               | 10,0/0,0                            | 8,3        | 4,1                                                                   | -           | 23,9                                               |
| 48                 | 58,7/ 6,1                               | 6,1/1,8                             | 8,5        | 9,1                                                                   | 7,5         | 29,4                                               |
| 49                 | 53,3/22,9                               | 9,8/1,7                             | 8,3        | 4,0                                                                   | -           | 33,9                                               |
| 50                 | 40,7/40,7                               | 6,5/0,0                             | 7,8        | 4,3                                                                   | -           | 23,9                                               |
| 51                 | 47,8/31,8                               | 7,4/0,0                             | 4,0        | 9,0                                                                   | -           | 23,9                                               |

S/BA = estireno/acrilato de butilo

MA/AAm = ácido metacrílico/acrilamida

416919



TABLA VIII

| Ejemplo No. | Composición                                                   | ASTM D2248-64T        |                                                          |
|-------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------|
|             |                                                               | 24 horas              | 216 horas de exposición                                  |
| 52          | S/BA/MA/AA/"Epon" 828<br>(39/45/3/3/10)                       | ninguna ampolla       | ninguna pérdida de brillo/unas cuantas ampollas pequeñas |
| 53          | S/BA/MA/AA/"Epon" 828<br>(59/25/3/3/10)                       | ninguna ampolla       | ninguna pérdida de brillo/ninguna ampolla                |
| 54          | MMA/BA/MA/"Epon" 828<br>(39/45/6/10)                          | ninguna ampolla       | ninguna pérdida de brillo/unas cuantas ampollas pequeñas |
| 55          | S/BA/MA/"Epon" 826<br>(39/45/6/10)                            | ninguna ampolla       | ninguna pérdida de brillo/cierta pérdida de adhesión     |
| 56          | MMA/BA/MA/N-MyAam/Plastificante<br>(66,7/7,35/2,0/4,61/19,87) | severas ampollas      | -                                                        |
| 57          | MMA/BA/MA/Plastificante<br>(70/7/3/20)                        | película desintegrada | -                                                        |

S = estireno

N-MyAam = N-metilolacrilamida

BA = acrilato de butilo

Plastificante = poliéster de adipato de dibencildietilenglicol.

MA = ácido metacrílico

5. AA = ácido acrílico

MMA = metacrilato de metilo

EJEMPLO 58.

Formulación de pintura

10. El latex del ejemplo 52, Tabla VIII (S/BA/MA/AA/"Epon" 828 39/45/3/3/10) se pigmentó con dióxido de titanio en una proporción pigmento/aglutinante de 60/100 aproximadamente. La formulación de pintura resultante contenía aproximadamente 3 % de dipropilenglicolmonometiléter como agente de



coalescencia. La pintura fué revestida sobre dos sustratos, Bonderite 37 y Bonderite 1000, y sometida a cocción durante 30 minutos a 149°C. En la siguiente Tabla IX, se registra la aplicación, propiedades mecánicas y resistencia sobre los dos sustratos.

TABLA IX

| Propiedades                          | Evaluación<br>Bonderite 37                | Evaluación<br>Bonderite 1000              |
|--------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Aplicaciones - sólidos               | 51,2 %                                    | 51,2 %                                    |
| Adhesión con rayado trans-<br>versal | excelente                                 | excelente                                 |
| Adhesión con raspado por<br>moneda   | excelente                                 | excelente                                 |
| Brillo % 60°                         | 79                                        | 75                                        |
| 20°                                  | 36                                        | 33                                        |
| Apariencia                           | ligeramente pe-<br>llizcada               | más amarillo que B37                      |
| Aplicación<br>- rotura               | buena                                     | buena                                     |
| - resistencia al pandeo              | buena                                     | buena                                     |
| Doblado con mandríl                  | ninguna grieta                            | unas cuantas grietas                      |
| Resistencia al impacto<br>4,5 kg     | grietas, 40 %<br>separación con<br>cinta  | grietas, 30 %<br>separación con cinta     |
| 9,0 kg                               | grietas, 40 %<br>separación con<br>cinta  | grietas, 40 %<br>separación con cinta     |
| 18,0 kg                              | grietas, 60 %<br>separación con<br>cinta  | grietas, 60 %<br>separación con cinta     |
| 27,0 kg                              | grietas, 100 %<br>separación con<br>cinta | grietas, 100 %<br>separación con<br>cinta |
| Resistencia a los disol-<br>ventes   |                                           |                                           |
| - acetona                            | película reblan-<br>decida                | película reblandecida                     |

416919

- 45 -



TABLA IX (Continuación)

| Propiedades                                    | Evaluación -<br>Bonderite 37 | Evaluación<br>Bonderite 1000 |
|------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| - tolueno                                      | película reblandecida        | película reblandecida        |
| - xileno                                       | película reblandecida        | película reblandecida        |
| - metiletilcetona                              | película reblandecida        | película reblandecida        |
| Resistencia a la sobrecocción<br>(30" a 149°C) | excelente                    | excelente                    |
| Adhesión entre capas<br>(sin lijar)            | excelente                    | excelente                    |
| Resistencia a las manchas<br>- tinte naranja   | pobre                        | pobre                        |

EJEMPLO 59

5. Copolímero de estireno/acrilato de butilo/ácido metacrílico/hexametoxi-hexametilol-melamina/poliéster de diadipato de dibencildietilenglicol, en la relación 57,4/24,4/5,2/8,7/4,3.

|     | <u>Carga</u> | <u>Composición</u>                                                    | <u>Gramos</u> |
|-----|--------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------|
|     | A            | Alquilarilpoliétersulfonato de sodio<br>(solución al 28 % de sólidos) | 3,6           |
|     |              | Agua                                                                  | 100,0         |
|     |              | Persulfato sódico                                                     | 1,0           |
| 10. |              | Bicarbonato sódico                                                    | 1,0           |
|     | B            | Estireno                                                              | 230,0         |
|     |              | Acrilato de butilo                                                    | 101,0         |
|     |              | Acido metacrílico                                                     | 30,0          |
|     |              |                                                                       | 25,0          |
|     |              | Agua                                                                  | 354,0         |



| <u>Carga</u> | <u>Composición</u>                                                  | <u>Gramos</u> |
|--------------|---------------------------------------------------------------------|---------------|
|              | Dipropilenglicolmonometiléter                                       | 37,0          |
|              | Alquilarilpoliéttersulfonato de sodio (solución al 28 % de sólidos) | 15,0          |
|              | Persulfato sódico                                                   | 1,0           |
| 5.           | 1-octanotiol                                                        | 0,25 ml       |
|              | C                                                                   |               |
|              | Estireno                                                            | 79,0          |
|              | Acrilato de butilo                                                  | 34,0          |
|              | Hexametoxihexametilomelamina 100 %                                  | 50,0          |
|              | Amoniaco 29 %                                                       | 15,0          |
| 10.          | Dodecildifeniléterdisulfonato de sodio                              | 3,0           |
|              | Nonilfenoxi polietilenoxi etanol                                    | 0,5           |
|              | Agua                                                                | 128,0         |
|              | C                                                                   |               |
|              | Dipropilenglicolmonometiléter                                       | 11,0          |
|              | Persulfato sódico                                                   | 0,1           |
| 15.          | 1-octanotiol                                                        | 0,25 ml       |
|              | D                                                                   |               |
|              | Estireno                                                            | 20,0          |
|              | Acrilato de butilo                                                  | 5,0           |
|              | Dodecildifeniléterdisulfonato de sodio                              | 1,0           |
|              | Agua                                                                | 25,0          |
| 20.          | Persulfato sódico                                                   | 0,1           |

La carga A se colocó en un recipiente de reacción, calentándose a 90-95°C. La carga B se emulsionó y añadió al recipiente de reacción en el espacio de 4 horas. El sistema fué enfriado a 80°C y entonces se añadió, en 45 minutos, la carga C emulsionada. El sistema se mantuvo durante 10 minutos y entonces se añadió, en 15 minutos, la carga B. El sistema fué mantenido entonces durante 1 hora, tras lo cual se añadieron 10 ml de una solución al 10 % de persulfato sódico.



El sistema se mantuvo durante otra hora más, añadiéndose entonces 1 gramo de monoetanolamina en 10 g de agua. Contenido total en sólidos, 40,1 %. Conversión, 90 %. Viscosidad intrínseca a 25°C en dicloruro de etileno/etanol 95/5, 0,38 dl.g<sup>-1</sup>.  
5. Temperatura filmógena mínima 18,3°C.

La resina fué curada a 149°C durante 30 minutos, para dar un acabado tenaz, resistente a la acetona y xileno, con excelente adhesión a acero fosfatado y a cristal. Podría parecer que el empleo del proceso de adición de "una sola alimentación" de resina melamina-formaldehído, no es de tanto éxito ya que tiende a presentarse la coagulación.  
10.

La adición del amoniaco en la carga C de este último ejemplo parece ser más deseable para evitar la coagulación sin un excesivo espesado.

En lugar de hexametoxi-hexametilol-melamina, puede emplearse resina butilada de melamina-formaldehído (melamina/formaldehído = 1/5,5) con un contenido en sólidos del 60 % en xileno. La dilución con éter de petróleo a una tolerancia de 4 (empleando éter de petróleo británico, de gama de ebullición 100-120°C), proporciona practicamente el mismo éxito.  
15.  
20.

#### EJEMPLO 60

Copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de butilo/ácido metacrílico/modificador "Epon" 1004, en la relación 70,9/8,3/4,1/16,7.

| 25. | <u>Carga</u> | <u>Composición</u>                                                            | <u>Gramos</u> |
|-----|--------------|-------------------------------------------------------------------------------|---------------|
|     | A            | Metacrilato de metilo                                                         | 170,0         |
|     |              | Acrilato de butilo                                                            | 20,0          |
|     |              | Acido Metacrílico                                                             | 10,0          |
| 30. |              | "Epon" 1004 Condensado de Bisfenol A - Epiclorhidrina, equivalente epoxi 950) | 40,0          |

416919



| Carga | Composición                                                               | Gramos |
|-------|---------------------------------------------------------------------------|--------|
| B     | Agua                                                                      | 400,0  |
|       | Hidroxietilcelulosa                                                       | 0,8    |
| 5.    | Acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado - Solución acuosa al 7,5 % | 13,5   |
|       | Antiespumante                                                             | 0,1    |

10. La carga A se preparó disolviendo el "Epon" 1004 en los monómeros, con calentamiento a una temperatura no superior a 40°C. La solución fué enfriada entonces a temperatura ambiente y, en la mezcla, se disolvieron 4 g de peróxido de benzoilo.

15. La carga A se añadió a una solución de la carga B empleando un agitador Cowles a 2.500 rpm, durante 60 segundos. Entonces, se añadieron 400 g de agua a 1.000 rpm. El conjunto se transfirió a un caldero encamisado y se calentó con agitación a 80°C, manteniéndose durante 3 horas. Entonces, se dejó enfriar, sedimentar y se decantaron las perlas. Estas últimas se lavaron hasta que el licor sobrenadante fuera claro. El rendimiento fué de 233 g de perlas de diámetro 30 a  $\mu\text{m}$ . La viscosidad intrínseca en dicloruro de etileno/etanol 95/5, a 25°C, fué de 0,85 dl.g.<sup>-1</sup>. Se obtuvo una pequeña cantidad de polímero con un tamaño de partícula de 0,5 a 2  $\mu\text{m}$ , lo que representa aproximadamente un 3 % de los monómeros cargados.

EJEMPLO 61

25. Estireno/acrilato de butilo/ácido metacrílico/"Epon" 1001 en la relación 77,3/9,1/4,5/9,1.

30. Se preparó, con agitación, durante 30 minutos, empleando una o dos gotas de agente antiespumante, una solución de una primera carga consistente en 400 partes de agua, 0,8 partes de hidroxietilcelulosa y 13,5 partes de una solución al 7,5 % en peso de alcohol polivinílico. Se preparó una solu-



- ción de una segunda carga consistente en 170 partes de estireno, 20 partes de acrilato de butilo, 10 partes de ácido metacrílico, 20 partes de "Epon" 1001 y 4 partes de peróxido de benzoilo, añadiéndose a la solución de la primera carga,
5. con el empleo de un disolvedor Cowles de 50,8 mm, a 1000 rpm, durante 2 minutos. Las soluciones combinadas fueron transferidas entonces a un recipiente encamisado, calentándose a 32,2°C, empleando suave agitación. A continuación, se añadieron 200 g de agua y el calentamiento se continuó lentamente, en 3 horas
10. a 100°C. El conjunto se dejó enfriar a 37,6°C, se dejó sedimentar y a continuación se decantó el líquido sobrenadante, tras lo cual se lavaron las perlas de polímero. Se recuperaron perlas secas de aproximadamente un diámetro de 500  $\mu$ m, con un peso total de 190 g. Su punto de reblandecimiento, en una barra de gradiente térmico era de 110 - 125°C.
15. EJEMPLO 62
- Estireno/ácido metacrílico/"Epon" 826 en la relación 90,5/4,75/4,75.
20. Se preparó con agitación, para dar una solución completa, una solución de una primera carga consistente en 440 partes de agua, 1 parte de hidroxietilcelulosa, 15 partes de una solución al 7,5 % de alcohol polivinílico, cuya solución se transfirió a un recipiente encamisado. Al recipiente, se añadió, empleando el agitador de recipiente (paleta en media
25. luna de una longitud de 76,2 mm por una profundidad de 19 mm) a 500 rpm durante 3 minutos, una segunda carga consistente en 380 partes de estireno, 20 partes de ácido metacrílico, 20 partes de "Epon" 826 y 8 partes de peróxido de benzoilo. Entonces, se añadieron 150 g de agua y la mezcla se calentó a suave
30. reflujo, agitando a 76,6°C, alcanzando una temperatura, des-



pués de 2½ horas, de 95,5°C. Después de 30 minutos más, el lote se enfrió a 37,6°C, se dejó sedimentar, se decantó el líquido sobrenadante y se lavaron las perlas. Se obtuvieron perlas que pesaban 380 g, con un tamaño de 60 a 250  $\mu\text{m}$ .

5. Igualmente, se produjeron unos 400 g de material tipo latex. A partir de este latex, se obtuvieron unos 10 g de perlas de un tamaño aproximado de 10  $\mu\text{m}$ .

#### EJEMPLO 63

10. Se repitió el ejemplo 62 a una escala superior (a un tamaño 2,5 veces más grande). El producto final fué recuperado por filtración a través de una bolsa filtrante de viscosa de  $\mu\text{m}$ , lavándose mientras se encontraba en la bolsa. El polvo se dejó secar, proporcionando 1002 g. El rendimiento fué del 92 % incluyendo las pérdidas mecánicas y de manipulación.
15. El producto era libremente soluble en xileno frío, proporcionando una solución viscosa Z<sub>2</sub> Gardner-Holdt, a un contenido en sólidos del 40 %, y tenía un índice de acidez de 32 mg KOH/g (teoría, 33,5).

#### EJEMPLO 64

20. Una muestra del polvo del ejemplo 63 se mezcló íntimamente con estearato de zinc, 2 % en peso con respecto al polímero. Una porción, 10 g, de esta mezcla, se colocó en un plato de aluminio de 50,8 mm y se calentó durante 2 minutos y medio a 260°C. Se formó una placa translúcida y frágil, que era insoluble en xileno a 80°C.

25.

#### EJEMPLO 65

30. Un latex de un copolímero consistente en estireno/acrilato de butilo/ácido metacrílico en la relación 56,5/37,5/6,0, y plastificado con plastificante de diadipato de dibencil-dietilenglicol, para dar una relación de polímero a plastifi-



cante de 91,5/8,5. El latex de copolímero se preparó de acuerdo con el siguiente método.

| Carga | Ingrediente    | Proporción en %                      |       |
|-------|----------------|--------------------------------------|-------|
| 5.    | A              | "Triton" X-200 <sup>®</sup>          | 0,32  |
|       |                | Agua corriente                       | 8,91  |
|       |                | Persulfato sódico                    | 0,089 |
|       |                | Bicarbonato sódico                   | 0,089 |
| 10.   | B <sub>1</sub> | Estireno                             | 22,61 |
|       | B              | Acrilato de butilo                   | 15,03 |
|       |                | Acido metacrílico                    | 2,41  |
|       |                | Diadipato de dietilenglicoldibenzilo | 4,01  |
| 15.   | B <sub>2</sub> | "Triton" X-200                       | 1,33  |
|       |                | Agua corriente                       | 44,88 |
|       |                | 1-octanotiol                         | 0,068 |
|       |                | Persulfato sódico                    | 0,089 |
|       | C              | Agua corriente                       | 0,15  |
|       |                | Persulfato sódico                    | 0,015 |
|       |                | 100,00                               |       |

20. La carga A fué calentada a 90-92°C. Las cargas B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub> fueron premezcladas por separado cada una de ellas y se añadió B<sub>2</sub> a B<sub>1</sub> con agitación. Mientras se mantenía B (es decir, B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub>) bajo moderada agitación, se añadió B a A, en un periodo de 5 horas, manteniéndose la temperatura entre 92 y 96°C.

25. Una vez completada la adición, la mezcla de reacción se mantuvo a 96°C durante 1 hora. Entonces se añadió C y la mezcla se mantuvo durante otras 2 horas a 96°C. Se ensayó el porcentaje de no volátiles (fué necesario un mínimo de 43 %) y a continuación la mezcla se enfrió a 30°C bajo agitación. El latex de copolímero resultante tenía un contenido en no volátiles del

30. 44,8 % (teórico).

El plastificante anterior, que comprendía dietilenglicol/ácido adípico/alcohol bencílico en una relación de



1/2/2, se preparó como sigue:

| Carga | Ingrediente | Proporción<br>en %         |
|-------|-------------|----------------------------|
| 5.    | A           | Acido adípico              |
|       |             | Dietilenglicol             |
|       |             | Tolueno                    |
|       | B           | Diacetato de dibutilestano |
|       |             | Alcohol bencílico          |
|       |             | Alcohol bencílico          |
|       |             | 100,00                     |

10. Se fundió la carga A y se añadió entonces al fundido la carga B. La mezcla se calentó a reflujo manteniéndose a reflujo durante 2 horas. Se instaló un separador de agua, con el cual se retiró el agua de condensación. Entonces se añadió la carga C. El reflujo se continuó con la separación de agua hasta que el índice de acidez fué de aproximadamente
15. 20 mg KOH/gramo de sólidos de resina. Entonces, se añadió la carga D. A continuación, se siguieron el reflujo y la separación de agua hasta que el índice de acidez fué inferior a
20. 4 mg KOH/gramo de sólidos de resina. El porcentaje de no volátiles de la resina final fué de 92-94 %.

Se preparó en la forma siguiente un agente dispersante consistente en un copolímero de acrilato de hidroxietilo/acrilato de etilo/ácido acrílico en una relación monómera de 75/20/5.

| Carga | Ingrediente | Proporción<br>en %         |
|-------|-------------|----------------------------|
| 25.   | A           | Metanol/etanol/isopropanol |
|       |             | (8%/82%/10%)               |
| 30.   | B           | Acrilato de hidroxietilo   |
|       |             | Acrilato de etilo          |
|       |             | Acido acrílico             |
|       |             | Azobisisobutironitrilo     |
|       | C           | Hidróxido sódico           |
|       |             | Agua corriente             |
|       |             | 100,00                     |



5. Se calentó a reflujo la carga A. Se mezclaron los ingredientes de B tras lo cual se añadieron a la carga A en un periodo de 2 horas. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 2 horas y se efectuó entonces una controlación del porcentaje de sólidos totales (el mínimo requerido fué del 63 %). Se dejó enfriar entonces la mezcla y se añadió, bajo agitación, la carga C (habiéndose mezclado los ingredientes hasta obtener una solución clara). El dispersante de pigmento resultante tenía un contenido en no volátiles del 49,5 % (teórico).
10. Se preparó un entintador blanco consistente en 8,51 partes de una resina de metilolmelamina metilada (80 %), 13,68 partes de agua, 1,82 partes del anterior agente dispersante y 75,99 partes de pigmento blanco, premezclando los ingredientes en un disolvidor Cowles, efectuándose la adición de los ingredientes en el orden anteriormente indicado. La premezcla fué pasada entonces a través de un molino de arena a elevada velocidad, proporcionando una finura a escala.
15. Finalmente, se preparó una composición de revestimiento pigmentada consistente en 52,68 partes del latex anterior, una mezcla de 1,5 partes de dimetiletanolamina y 13,45 partes de agua, añadiéndose esta última con suave agitación, y 33,12 partes del entintador blanco anterior, efectuándose esta última adición lentamente con buena agitación. La dimetiletanolamina se añadió para incrementar la neutralización, para mejorar la estabilidad en almacenamiento y para lograr un brillo mejorado.
20. La composición de revestimiento pigmentada resultante tenía un contenido en sólidos del 50 %, una relación pigmento/aglutinante de 100/100 y una relación copolímero/melamina-for-
- 25.
- 30.



maldehido de 91:9.

5. El revestimiento pudo ser pulverizado o revestido en laminador sobre acero fosfatado, placa de estaño electrolítica o lámina de aluminio tratado. Después de una cocción de 15 minutos a 163°C, el revestimiento poseía una excelente resistencia a los disolventes. No se observó pérdida alguna de brillo después de un remojo, durante 30 minutos, en agua caliente (82°C). Se observó un brillo a 60° del 80-82 %, medido en un brillómetro de precisión Gardner. El revestimiento pudo soportar un doblado de 180° o un impacto de 57 kg.cm sin rotura o escamado.

#### EJEMPLO 66

15. Se preparó una dispersión mezclando, en un mezclador Cowles, a 60°C, 53,3 partes de la resina epoxi "DER" 331 y 1,1 partes de "Pluronic" F108 (marca registrada para un copolímero en bloque de óxido de propileno y óxido de etileno en una relación molar de 1:4), se añadieron lentamente, en 15 minutos, 5,4 partes de una solución al 2,5 % en agua de "Siponate" DS 10 (marca registrada para un dodecibencenosulfonato de sodio de 95 % de pureza) y se añadieron entonces inmediatamente 39,2 partes de agua.

20. A continuación, se combinaron 20 partes del latex de copolímero del ejemplo 1 con 2,3 partes de la emulsión epoxi anteriormente preparada, una parte de una solución acuosa al 10 % de dimetiletanolamina y una premezcla de 2,5 partes de "Butil Cellosolve" (marca registrada para monobutiléter de etilenglicol) y una parte de agua. Estos ingredientes se combinaron con buena agitación. La composición de revestimiento resultante fué estirada para dar una película seca de 0,0076 mm sobre una placa de estaño caliente, y se sometió entonces
- 25.
- 30.



5. a cocción durante 10 minutos a 204,4°C. Esto dió como resultado una película de excelente apariencia. Se observó poco o ningún daño en la película con 10 frotados dobles con un trapo empapado en acetona. No se observó tampoco ningún escamado o rotura de la película tras la inmersión en agua hirviendo durante 7 minutos.

EJEMPLO 67

10. Se repitió el ejemplo 66 empleando 54,3 partes de "Epon" 828 en la preparación de la emulsión epoxi en lugar de "DER" 331. Se obtuvo una composición de revestimiento y una película similares a las obtenidas en el ejemplo 66.

EJEMPLO 68

15. Se repitió el ejemplo 66 empleando 54,3 partes de "Epon 826" en la preparación de la emulsión epoxi, en lugar de "DER" 331. Se obtuvo una composición de revestimiento y una película similares a las obtenidas en el ejemplo 66.

EJEMPLO 69

20. Un latex de un copolímero consistente en estireno/acrilato de butilo/ácido metacrílico/"Cardura" E en la relación de 46,1/41,6/5,7/6,6, se preparó de acuerdo con el siguiente modo.

| Carga | Ingrediente | Proporción en partes |       |
|-------|-------------|----------------------|-------|
| 25.   | A           | "Triton" X-200       | 3,6   |
|       |             | Agua                 | 100,0 |
|       |             | Persulfato sódico    | 1,0   |
|       |             | Bicarbonato sódico   | 1,0   |
| 30.   | B           | Estireno             | 224   |
|       |             | Acrilato de butilo   | 200   |
|       |             | Acido metacrílico    | 27    |
|       |             | "Cardura" E          | 77    |
|       |             | "Triton" X-200       | 15    |
|       |             | Agua                 | 280   |
|       |             | Persulfato sódico    | 1     |



| Carga | Ingrediente        | Proporción en partes |
|-------|--------------------|----------------------|
| 5.    | Estireno           | 20                   |
|       | Acrilato de butilo | 20                   |
|       | Acido metacrílico  | 3                    |
|       | "Triton" X-200     | 3                    |
|       | Agua               | 80                   |

Se calentó a 95°C la carga A consistente en iniciador, tampón, surfactante y agua. La carga B fué preemulsionada y añadida, en un periodo de 3 horas, a la carga A empleando una bomba de dosificación. La mezcla de reacción se mantuvo entonces durante 15 minutos añadiéndose luego la carga C.

10. El latex resultante se calentó durante otro periodo de 1 hora y se enfrió entonces.

Se preparó a continuación una composición de revestimiento combinando 50 partes del latex de copolímero anterior con 10 partes de una resina de metilol melamina metilada (80 %) diluida con agua a un contenido en sólidos del 56 %.

15. El revestimiento fué estirado sobre una placa de estaño caliente para dar una película seca de 0,0076 mm, se secó instantaneamente durante 30 segundos y se sometió entonces a cocción, durante 10 minutos, a 204,4°C.

20. La película resultante era perfectamente clara. No se observó ninguna pérdida de brillo después de 20 frotos dobles con un trapo empapado en acetona y con un trapo empapado en xileno. La película aguantó un doblado de 180° y un impacto de 57 kg.cm sin que se produjera escamado o pelado. Estas dos últimas características fueron ensayadas utilizando  $\text{CuSO}_4$  ácido, con lo que deberían mostrarse defectos como un depósito de cobre rojo. Finalmente, la película permaneció inafectada mediante una inversión, de 30 minutos, en agua hirviendo.

30. En el siguiente ejemplo, se muestra uno de los bene-



ficios de incluir resinas epoxi, particularmente  $CuSO_4$ , en las dispersiones acuosas de esta invención, cuyo beneficio hace que las dispersiones sean muy útiles para acabados de automóvil.

EJEMPLO 70

5. Se preparó una serie de cuatro látices, en la forma descrita más abajo, con la siguiente composición básica:  
Metacrilato de metilo/acrilato de butilo/ácido metacrílico/diadipato de dietilenglicoldibencilo (plastificante) en una relación en peso de 71,3/10,6/3,0/15.

| 10. | <u>Carga</u> | <u>Composición</u>                                               | <u>Partes en peso</u> | <u>Operación</u>                                 |
|-----|--------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------|
|     | A            | Agua                                                             | 421,5                 |                                                  |
|     |              | Dodecibencenosulfonato sódico (solución al 5% de sólidos)        | 30,0                  |                                                  |
|     |              | Alquilarilpolietersulfonato sódico (solución al 28% de sólidos)  | 5,4                   | Se carga a un matríz de 5 litros                 |
| 15. |              | Persulfato amónico                                               | 1,2                   |                                                  |
|     | B            | Metacrilato de metilo                                            | 855                   |                                                  |
|     |              | Acrilato de butilo                                               | 129                   |                                                  |
|     |              | Acido metacrílico                                                | 45                    |                                                  |
|     |              | Plastificante                                                    | 225                   | Se prepara una preemulsión con las cargas B y C  |
|     |              | Dimetiletanolamina                                               | 12                    |                                                  |
|     |              | Octanotiol                                                       | 4                     |                                                  |
| 20. | C            | Dodecibencenosulfonato sódico (solución al 5% de sólidos)        | 78                    |                                                  |
|     |              | Alquilarilpolietersulfonato sódico (solución al 28% de sólidos)  | 13,5                  |                                                  |
|     |              | Agua                                                             | 924                   |                                                  |
|     |              | Persulfato amónico                                               | 1,5                   |                                                  |
| 25. | D            | Metacrilato de metilo                                            | 210                   |                                                  |
|     |              | Acrilato de butilo                                               | 30                    |                                                  |
|     |              | "Epon 828"                                                       | 0 ó 15 ó 30 ó 45      |                                                  |
|     |              | Octanotiol                                                       | 1,0                   | Se prepara una pre-emulsión con las cargas D y E |
| 30. | E            | Dodecibencenosulfonato sódico (solución al 5% de sólidos)        | 36                    |                                                  |
|     |              | Alquilarilpoliéter sulfonato sódico (solución al 28% de sólidos) | 6,0                   |                                                  |
|     |              | Agua                                                             | 204                   |                                                  |
|     |              | Persulfato amónico                                               | 0,6                   |                                                  |



5. Las pre-emulsiones de B y C y D y E se añadieron sucesivamente a la carga A, en un periodo de 5 horas, manteniéndose el matr az de reacción entre 80 y 85 C. Una vez completadas las adiciones, el matr as se mantuvo a 80 C durante media hora m as.

Los cuatro látices, con diversos niveles de "Epon" 828 , fueron evaluados como películas claras y como acabados pigmentados por aplicación de pulverización. Las formulaciones t picas son:

10.

|                                                                                    | Formulaciones  |       |
|------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------|
|                                                                                    | Partes en peso |       |
|                                                                                    | A              | B     |
| Latex                                                                              | 110            | 110   |
| Base blanca de molino de TiO <sub>2</sub> rótulo dispersado con dim tiletanolamina | 31             | 0     |
| 15. Dimetiletanolamina                                                             | 1              | 1     |
| Butoxietanol                                                                       | 15             | 15    |
| Agua                                                                               | 15             | 15    |
|                                                                                    | <hr/>          | <hr/> |
|                                                                                    | 172            | 141   |

20. Estas formulaciones fueron aplicadas por pulverización a paneles de acero imprimados o a acero bonderizado no imprimado, y sometidas a cocción, durante 15 minutos, a 65,5 C, seguido por 30 minutos a 149 C. Estos acabados, de un espesor de 0,0508 - 0,0558 mm, fueron sometidos al ensayo de humedad por condensación, como describe la General Motors Corporation.

25. Los resultados resumidos a continuación demuestran que el incremento de los niveles de "Epon" 828 se traduce en una resistencia incrementada al daño por las condiciones de humedad.



| <u>Formulación</u>                              | <u>1</u>            | <u>2</u>                                  | <u>3</u>                                            | <u>4</u>                                           |
|-------------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Nivel de "Epon" 828<br>(partes)<br>(% sobre)    | 0                   | 15<br>(1,0%)                              | 30<br>(2,0%)                                        | 45<br>(3,0%)                                       |
| <u>Resultados del ensayo</u>                    |                     |                                           |                                                     |                                                    |
| 5. Blanqueado                                   | Severo y permanente | Significan<br>te y perma<br>nente         | Ligero,<br>pero se<br>recupe-<br>ra por<br>la noche | Ligero,<br>pero se<br>recupera<br>en unas<br>horas |
| Pérdida de brillo                               | Si                  | Ligera, pero<br>de rápida<br>recuperación | ninguna                                             | ninguna                                            |
| 10. Reflujo después de<br>pre-cocción a 82-93°C | Si                  | Si                                        | Si                                                  | cierta<br>dificultad                               |
| Reflujo después de<br>pre-cocción a 149°C       | Si                  | Si                                        | No                                                  | No                                                 |

El siguiente ejemplo ilustra una formulación que puede ser utilizada como la base de un revestimiento interior para botes y que satisface las regulaciones de Food and Drug Association para el revestimiento de botes, Sub-parte F, Artículo 121.2514.

EJEMPLO 71

Composición de latex

20. Estireno/acrilato de butilo/metacrilato de metilo/ácido metacrílico, en las proporciones 20/60/10/10.

| <u>Carga</u> | <u>Composición</u>                                                                       | <u>Partes en peso</u> | <u>Operación</u>                                                        |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 25. A        | Dialquilsulfosuccinato<br>sódico (vendido con la<br>marca registrada<br>"Aerosol A-196") | 0,02                  | Se carga al<br>recipiente de<br>reacción y se<br>calienta a<br>75-80°C. |
|              | Dodecibencenosulfonato<br>sódico                                                         | 0,04                  |                                                                         |
|              | Agua                                                                                     | 16,10                 |                                                                         |
|              | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>                                            | 0,08                  |                                                                         |
|              | NaHCO <sub>3</sub>                                                                       | 0,08                  |                                                                         |

30.



|     | <u>Carga</u> | <u>Composición</u>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | <u>Partes en peso</u>                 | <u>Operación</u>                                                                                                                                                 |
|-----|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 5.  | B            | Estireno<br>Acrilato de butilo<br>Metacrilato de metilo<br>"Epon" 828<br>Acido metacrílico                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 8,10<br>24,30<br>4,05<br>1,43<br>4,05 | Esta carga se prepara disolviendo el "Epon 828" en los restantes monómeros.                                                                                      |
| 10. | C            | Agua<br>Dialquilsulfosuccinato sódico<br>Dodecilsulfonato sódico<br>Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub><br>NaHCO <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                                                                    | 32,30<br>0,07<br>0,14<br>0,08<br>0,08 | Esta carga se premezcla y se añade entonces a la carga B bajo agitación, y las dos se añaden a la carga A, en 3-4 horas, manteniendo la temperatura y agitación. |
| 15. | D            | Agua<br>Dimetiletanolamina                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 8,10<br>0,98                          | Lo anterior se mantiene durante un periodo adicional de 45 a 60 minutos y se añade entonces esta carga en 10 minutos aproximadamente.                            |
| 20. |              | <p>El latex resultante fué enfriado a 25 - 30°C.</p> <p>El "Epon" 828 puede dejarse fuera alternativamente de la formulación de latex mostrada anteriormente y añadirse como una emulsión separada. Las composiciones de revestimiento a base de cualquier formulación no pierden la adhesión después del ensayo de pasteurización de la cerveza (descrito más abajo).</p> |                                       |                                                                                                                                                                  |
| 25. |              | <p>El nivel de "Epon" 828 puede oscilar desde 2 a 5 % en peso, basado en los sólidos de resina, y esta gama es aplicable desde luego a las resinas epoxi en general.</p>                                                                                                                                                                                                   |                                       |                                                                                                                                                                  |
| 30. |              | <p>Se preparó un análogo del latex anterior, en donde no se incluyó el "Epon" 828. En el ensayo de pasteurización de la cerveza, este análogo mostró una pérdida de cal de adhesión, reapareciendo cierta adhesión en el espacio de 2 a 3 minutos.</p>                                                                                                                     |                                       |                                                                                                                                                                  |



Composición de revestimiento

El latex anterior se mezcló con una resina de melamina-formaldehído, soluble en agua, por ejemplo, "Uformite" MM-83, como se muestra a continuación:

5.

|                                  | <u>% en peso</u> |
|----------------------------------|------------------|
| Sólidos de látex                 | 90               |
| Sólidos de melamina-formaldehído | 10               |
| Disolvente de coalescencia       | 4                |
|                                  | <hr/>            |
|                                  | 104              |

10. La mezcla anterior se sometió a cocción en dos esquemas de cocción diferentes: 7 minutos a 163°C y 7 minutos a 199°C, ensayándose con respecto a la pérdida de adhesión después del ensayo de la cerveza.

Preparación del panel

15. Una lámina de aluminio sin tratar, R-376, fué revestida empleando una varilla enrollada con alambre del número 12, para dar un peso de revestimiento de película de aproximadamente 0,46 mg/cm<sup>2</sup>.

Ensayo de pasteurización de la cerveza

20. Se colocaron paneles revestidos en una jarra Mason conteniendo cerveza fría a una temperatura de 5 a 10°C, se selló la jarra, se elevó lentamente la temperatura de la cerveza a 65°C, manteniéndose en este valor durante 30 minutos. Los paneles fueron extraídos individualmente y lavados rápidamente bajo agua fría, secados con papel secante, cortados transversalmente con un escalpelo y encintados, empleando una cinta transparente de elevada adhesión "3M" (marca registrada) nº 610.

25. En el espacio de 30-45 segundos, se llevó a cabo el procedimiento del corte transversal y tirón con la cinta, después de haberse sacado los paneles de la cerveza caliente. Puede obser-

30.



varse también la decoloración o "sonrosado". En este ensayo, se utilizó cerveza embotellada "Molson's Canadian" (marca registrada) en un estado recientemente abierta para preservar la carbonación.

5. Los siguientes ejemplos ilustran el empleo de las dispersiones poliméricas termoendurecibles de esta invención como aglutinantes para esterillas de fibra de vidrio.

EJEMPLO 72

10. El polímero preparado en el ejemplo 64, que comprende un polvo de estireno/ácido metacrílico/"Epon" 826, fué evaluado como aglutinante para esterilla de fibra de vidrio, del siguiente modo:

15. Una placa perforada de teflón de 35,56 x 35,56 cm, se colocó en una máquina de fabricación de esterilla a la cual se había acoplado un soplador centrífugo. Una capa de fibras de vidrio cortadas de 50,8 mm (cordón continuo cortado de fibra de vidrio Owens-Corning - 830 - 50,8 mm) fué esparcida sobre la placa perforada y se pulverizó una niebla de agua sobre el vidrio con el soplador. El soplador fué conectado y se esparció uniformemente sobre la esterilla 1 gramo del polvo polimérico. Se esparció una segunda capa de fibra de vidrio sobre la primera capa y entonces se pulverizó con niebla de agua, durante 30 segundos, empleando el soplador. Este proceso se repitió cuatro veces, se calentó entonces la esterilla así formada en un horno a 195°C durante 20 minutos. La esterilla de vidrio se enfrió entre dos placas de teflón y se cortó en secciones para su ensayo.

EJEMPLO 73

30. Se preparó una dispersión polimérica acuosa termoendurecible que comprendía estireno/acrilato de butilo/ácido



metacrílico/"Epon" 826 en la proporción de 37,4/46,4/6/6,9/9,3.

|     | <u>Carga</u> | <u>Composición</u>                                                       | <u>Partes en peso</u> | <u>Operación</u>                                                                                                                                                                                                                                |
|-----|--------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 5.  | A            | Alquilarilpoliéter sulfonato sódico (solución al 28% en peso de sólidos) | 13,5                  | Esta carga se calienta a 90-95°C.                                                                                                                                                                                                               |
|     |              | Agua corriente                                                           | 375,0                 |                                                                                                                                                                                                                                                 |
|     |              | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>                            | 3,75                  |                                                                                                                                                                                                                                                 |
|     |              | NaHCO <sub>3</sub>                                                       | 3,75                  |                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 10. | B            | Estireno                                                                 | 506,0                 | Esta carga se pre-emulsiona y se añade a la carga A en un periodo de 4 horas. Después de la adición, se añade, para completar la conversión, una solución de 0,5 g de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> en 5 g de H <sub>2</sub> O. |
|     |              | Acrilato de butilo                                                       | 628,0                 |                                                                                                                                                                                                                                                 |
|     |              | Acido metacrílico                                                        | 140,0                 |                                                                                                                                                                                                                                                 |
|     |              | Agua corriente                                                           | 1383,0                |                                                                                                                                                                                                                                                 |
|     |              | Alquilarilpoliéter sulfonato sódico (solución al 28% en peso de sólidos) | 56,0                  |                                                                                                                                                                                                                                                 |
|     |              | 1-octanotiol                                                             | 0,9 ml.               |                                                                                                                                                                                                                                                 |
|     |              | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>                            | 3,75                  |                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 15. | C            | Estireno                                                                 | 209,0                 | Lo anterior se enfría a 80-85°C y esta carga se añade en un periodo de 2 horas.                                                                                                                                                                 |
|     |              | Acrilato de butilo                                                       | 260,0                 |                                                                                                                                                                                                                                                 |
|     |              | "Epon" 826                                                               | 187,5                 |                                                                                                                                                                                                                                                 |
|     |              | "Dowfax" 2A1(45%)                                                        | 11,2                  |                                                                                                                                                                                                                                                 |
|     |              | Nonilfenoxipoli(etilenoxi 15)etanol                                      | 1,9                   |                                                                                                                                                                                                                                                 |
|     |              | Agua corriente                                                           | 563,0                 |                                                                                                                                                                                                                                                 |
|     |              | 1-octanotiol                                                             | 0,9 ml.               |                                                                                                                                                                                                                                                 |
|     |              | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>                            | 0,9                   |                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 20. | D            | Estireno                                                                 | 42,0                  | Lo anterior se mantiene durante 10 minutos y se añade entonces esta carga, en 30 minutos, manteniéndose entonces la masa de reacción durante 30 minutos.                                                                                        |
|     |              | Acrilato de butilo                                                       | 51,8                  |                                                                                                                                                                                                                                                 |
|     |              | "Dowfax" 2A1 (45%)                                                       | 3,75                  |                                                                                                                                                                                                                                                 |
|     |              | Agua corriente                                                           | 112,0                 |                                                                                                                                                                                                                                                 |
|     |              | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>                            | 0,4                   |                                                                                                                                                                                                                                                 |

25. Se efectuaron dos adiciones de 0,5 g de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> en 5 g de agua, seguido por 2 ml de hidroperóxido de t-butilo. El latex resultante tenía un contenido en sólidos del 44,5 % en peso. Este latex se redujo con agua adicional a un contenido en sólidos de resina de 4,5 % en peso y se evaluó de esta manera.

30. En una máquina de fabricación de esterilla a escala de laboratorio, se pulverizaron 4 capas sucesivas de 15 g de



- fibra de vidrio cortada de 50,8 mm, con porciones de 25 g del latex de sólidos de resina al 4,5 %. En esta operación, no se utilizó soplado de aire. La esterilla de vidrio fué entonces separada y calentada durante 20 minutos, a 195°C, en un horno.
5. La esterilla se enfrió entre dos placas de teflón y se cortó en secciones para su ensayo.

Los polímeros de los ejemplos 72 y 73 fueron ensayados del siguiente modo:

Ensayo de la velocidad de solubilidad

10. La solubilidad de los polímeros se determinó suspendiendo secciones de 10,16 x 12,70 cm de las esterillas preparadas anteriormente, en un baño de estireno a 25°C. A cada sección se acopló un clip de 100 gramos y se midió la longitud de tiempo que cada esterilla soportó el peso mientras se encontraba sumergida en el baño, como una indicación de la
15. velocidad de solubilidad de la resina en estireno.

Resistencia a la tracción, resistencia a la tracción por doblado de la esterilla y retención a la tracción

20. Una sección de 7,62 x 12,70 cm de esterilla se montó a lo largo de la dimensión de 7,62 cm en las mordazas de una máquina de ensayo de tracción (una máquina de ensayo universal electromática, de una capacidad de 13.500 kg, Tinius Olsen) con 25,4 mm de la muestra en cada una de las mordazas del aparato de ensayo, dejando un área visible de la esterilla
25. de 7,62 x 7,62 cm. Se registró la fuerza necesaria para desgarrar y separar la esterilla. Debido a la dificultad de medir el espesor de la esterilla, la resistencia a la tracción se expresa arbitrariamente en kilogramos por centímetro. La resistencia a la tracción por doblado se determinó de forma análoga después de haberse doblado en 180° una muestra de 7,62 x
- 30.



5. 12,70 cm, en la línea central de la dimensión larga. La pieza fué devuelta a su posición normal y se midió la resistencia a la tracción. La retención a la tracción por doblado es la relación de la resistencia a la tracción por doblado a la resistencia a la tracción inicial, expresada en porcentaje y constituye una indicación conveniente de la fragilidad de la resina aglutinante y de la adherencia de la esterilla durante las ulteriores operaciones de esta última.

10. En los ensayos con los polímeros de los ejemplos 72 y 73, se emplearon esterillas de 35,56 cm x 35,56 cm, empleando los polímeros de cada ejemplo. Se cortaron dos piezas de ensayo a partir de secciones al azar de cada una de las esterillas, para emplearse en cada una de las tres evaluaciones. Por consiguiente, los resultados son los valores medios determinados a partir de seis evaluaciones.

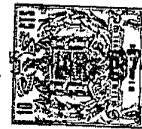
| Aglutinante | Ensayo de velocidad de solubilidad (seg.) | Resistencia a la tracción de la esterilla (kg/cm) | Resistencia a la tracción de la esterilla doblada (kg/cm) | Retención a la tracción (%) |
|-------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Ej. 72      | 19                                        | 0,51                                              | 0,119                                                     | 23                          |
| Ej. 33      | 33                                        | 2,02                                              | 1,03                                                      | 51                          |

20. Los resultados anteriores indican que los polímeros de los ejemplos 72 y 73 proporcionan una aglutinación adecuada a la fibra de vidrio de cordón cortado, para fabricar esterillas útiles como tipos solubles en estireno para su ulterior empleo en plásticos reforzados con fibra de vidrio.

EJEMPLO 74

25. En este ejemplo se ilustra la preparación de una dispersión acuosa termoendurecible, en el cual la dispersión polimerizada se mezcla con una resina soluble en agua.

30. Se preparó del siguiente modo un polímero que com-



prendía estireno/acrilato de butilo/ácido metacrílico/"Epon"  
828 en las proporciones en peso, respectivas, de 64,765/27,759/  
7.476/2,49:

|     | <u>Carga</u> | <u>Composición</u>                                  | <u>% en peso</u> |
|-----|--------------|-----------------------------------------------------|------------------|
| 5.  | A            | Sal sódica de dialquilsulfosuccinato (85%)          | 0,0792           |
|     |              | Sal sódica de N-ciclohexil-N-palmitoil-aurato (23%) | 0,1458           |
|     |              | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>       | 0,0750           |
|     |              | NaHCO <sub>3</sub>                                  | 0,0750           |
|     |              | Agua corriente                                      | 18,7500          |
| 10. | B            | Estireno                                            | 24,9063          |
|     |              | Acrilato de butilo                                  | 10,6750          |
|     |              | Acido metacrílico                                   | 2,8750           |
|     |              | Propilenglicol                                      | 1,9229           |
|     |              | "Epon" 828 (100%)                                   | 0,9604           |
|     | C            | Sal sódica de N-ciclohexil-N-palmitoil-aurato (23%) | 0,4333           |
|     |              | Sal sódica de dietilsulfosuccinato (85%)            | 0,2354           |
|     |              | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>       | 0,0750           |
| 15. |              | Octilmercaptan primario                             | 0,1938           |
|     |              | Agua corriente                                      | 19,8229          |
|     | D            | Dimetiletanolamina                                  | 2,9750           |
|     |              | Agua corriente                                      | 4,9083           |
|     |              | Propilenglicol                                      | 6,0771           |
|     |              | Agua corriente                                      | 4,8146           |

Método

20. La carga A se añadió a un recipiente de reacción y se calentó, con agitación, a 80-85°C. Se preparó una premezcla de carga B y se añadió a la carga C, con fuerte agitación, para realizar la emulsificación. La emulsión de las cargas B y C se añadió entonces a A, en un periodo de unas 3 horas,
25. a 80 - 85°C, con suave agitación. El conjunto se mantuvo durante 30 minutos, se enfrió luego a 60°C, tras lo cual, se añadió la carga D en unos 30 minutos, y a continuación el conjunto se mantuvo durante 30 minutos más, enfriándose luego a 20°C. La dispersión resultante tenía un pH de 9,35, un contenido total en sólidos de 42,3 %, una viscosidad de 0,5 poises
- 30.



y era de baja capacidad de espumado.

Preparación de pintura conteniendo un polímero acrílico soluble en agua como agente controlador de la viscosidad

|    | <u>Base de molino</u>              | <u>% en peso</u> |
|----|------------------------------------|------------------|
| 5. | "Titanox" RA-45 (marca registrada) | 59,8301          |
|    | "Uformite" MM-83                   | 14,2396          |
|    | Agua corriente                     | 23,9320          |
|    | Dimetiletanolamina                 | 1,9983           |
|    |                                    | <hr/> 100,0000   |

Lo anterior se molturó con arena a una finura fuera de escala.

|     | <u>Descenso</u>                                                               | <u>% en peso</u> |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 10. | Base de molino                                                                | 67,6983          |
|     | "Joncryl" 85(30%)<br>(polímero acrílico soluble en agua,<br>marca registrada) | 32,3017          |
|     |                                                                               | <hr/> 100,0000   |

El polímero acrílico soluble en agua se añadió a la base de molino con suave agitación.

|     | <u>Formulación de pintura</u>                                           | <u>% en peso</u> |
|-----|-------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 15. | Dispersión de polímero preparada como antes                             | 31,7595          |
|     | Base de molino/"Joncryl" 85(30%)                                        | 52,0855          |
|     | Butil "Cellosolve"<br>(marca registrada para etilenglicol-monoetiléter) | 1,5033           |
| 20. | Propilenglicol                                                          | 5,4415           |
|     | 2-etil-hexanol                                                          | 0,0635           |
|     | Agua                                                                    | 9,1467           |
|     |                                                                         | <hr/> 100,0000   |

Se preparó una premezcla de butil "Cellosolve", propilenglicol, agua corriente y 2-etilhexanol, añadiéndose los ingredientes en el orden indicado. Esta mezcla fué combinada entonces con los otros ingredientes indicados, según su orden de enumeración, con suave agitación.

La formulación de pintura resultante tenía un pH de 9,41; un contenido total en sólidos del 42 %; una viscosidad inicial de 3-4 poises y un esfuerzo cortante de 10 seg.<sup>-1</sup>;



una viscosidad bajo elevado esfuerzo cortante de 1,5 poises a una velocidad de esfuerzo cortante de 526 seg.<sup>-1</sup>. El flujo era bueno. La pintura se aplicó, en una proporción de 1,5 a 2,3 mg/cm<sup>2</sup> mediante un revestidor directo de rodillos. El brillo era de 20/60º; 30/81º sobre películas de 0,0127 a 0,01778 mm.

5.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe haberse 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 cuatro solicitudes de patente presentadas en Inglaterra con los nos. 33.084/72 de 14 de julio de 1.972; 33.085/72 de 14 de julio de 1.972; 33.086/72 de 14 de julio de 1.972 y 33.088/72 de 14 de julio de 1.972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DISPERSIONES ACUOSAS TERMOENDURECIBLES DE UN POLIMERO DE ADICION SINTETICO, SOLIDO, INSOLUBLE EN AGUA; caracterizándose por lo siguiente:

10.

15.

20.

1.- Procedimiento para la producción de dispersiones acuosas termoendurecibles de un polímero de adición sintético, sólido, insoluble en agua, caracterizado porque comprende polimerizar en agua al menos un monómero principal  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado, que es muy ligeramente soluble en agua, con al menos un monómero  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado que contiene un grupo reactivo, en presencia de un material seleccionado del grupo consistente en agentes de superficie activa,

25.

30.



5. agentes de suspensión y mezclas de los mismos y de por lo menos un modificador que no sea reactivo o que contiene por lo menos un grupo reactivo complementario, y cuando el modificador no es reactivo, o bien se incorpora en la mezcla de polimerización por lo menos un monómero  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado que contiene un grupo reactivo complementario, o bien se completa la polimerización y se mezcla a continuación el polímero con una dispersión acuosa de un agente reticulante externo que contiene al menos un grupo reactivo complementario.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se polimeriza por lo menos un monómero principal  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado, muy ligeramente soluble en agua, con al menos un monómero insaturado  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado que contiene un grupo reactivo, en presencia de por lo menos un material seleccionado del grupo consistente en agentes de superficie activa, agentes de suspensión y mezclas de los mismos, y de por lo menos un modificador que contiene como mínimo un grupo reactivo complementario, y cuyo proceso incluye la etapa adicional de mezclar la dispersión polimerizada con un agente reticulante externo que contiene al menos un grupo reactivo complementario.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se polimeriza por lo menos un monómero principal  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado, muy ligeramente soluble en agua, con al menos un monómero  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado que contiene un grupo reactivo, en presencia de por lo menos un material elegido del grupo consistente en agentes de superficie activa, agentes de suspensión y mezclas de los mismos, y de por lo menos un modificador que es no reactivo
- 20.
- 25.
- 30.
- R*



- o contiene al menos un grupo reactivo complementario, y cuando el modificador es no reactivo, se incorpora en la mezcla de polimerización por lo menos un monómero  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado que contiene un grupo reactivo complementario, y cuyo proceso comprende la etapa adicional de mezclar la dispersión polimerizada con una resina soluble en agua o con una resina soluble en agua y un agente reticulante externo que contiene al menos un grupo reactivo complementario.
5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque la adición de los monómeros y modificadores se cronometra de modo tal que las partículas del polímero se formen con los grupos reactivos complementarios localizados en diferentes capas de las partículas.
10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque la adición de los monómeros y modificadores se cronometra de modo tal que las partículas del polímero se formen con los grupos reactivos complementarios distribuidos de modo practicamente uniforme en toda su profundidad.
15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque la solubilidad en agua de los monómeros no excede del 10 % en peso.
20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque la solubilidad en agua de los monómeros no excede del 3 % en peso.
25. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque los monómeros principales se eligen entre estireno, metacrilatos, acrilatos, itaconatos, maleatos y fumaratos de alquilo inferior, ésteres vinílicos y cloruro de vinilo.
30. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3,

*Handwritten mark*



- 5 . caracterizado porque los monómeros que contienen los grupos reactivos y grupos reactivos complementarios, se eligen entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maléico, ácido fumárico, acrilamida, alquil(inferior)acrilamidas, acrilamidas N-alcoxi modificadas, diacetona-acrilamida, ácido maléico, maleimida, furemida, amidas N-monoalquil/aril-sustituídas, metacrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo.
10. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque los modificadores que contienen al menos un grupo reactivo se eligen entre resinas epoxi, resinas de melamina-formaldehído y resinas de urea-formaldehído.
15. 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque los modificadores no reactivos se eligen entre ésteres poliméricos de bajo peso molecular, ésteres monoméricos y polialquilenglicoles.
20. 12.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el agente reticulante externo se elige entre resinas de melamina-formaldehído, resinas de urea-formaldehído, eterificadas con alcoholes solubles o insolubles en agua, y resinas epoxi.
25. 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque la proporción de modificador empleada es del orden de 0,5 a 50 % en peso, basado en el peso total de sólidos.
30. 14.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque el modificador es una resina epoxi y la proporción empleada es del orden de 0,5 a 5 % en peso, basado en el peso total de sólidos.
15. 15.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2,



5. caracterizado porque el modificador es una resina epoxi y la proporción empleada es del orden de 0,5 a 25 % en peso, basado en el peso total de sólidos, y el agente reticulante externo es una resina de melamina-formaldehído y se emplea en una proporción del orden de 5 a 50 % en peso, basado en el peso total de sólidos.

10. 16.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque el monómero principal es seleccionado del grupo consistente en metacrilato de metilo, estireno, estireno/acrilato de butilo en las proporciones en peso respectivas de 90/10 y 80/20, metacrilato de metilo/acrilato de butilo en las proporciones en peso respectivas de 90/10, 80/20, 70/30 y 85/15, estireno/metacrilato de butilo en la gama de proporciones en peso respectivas de 50/50 a 85/15, estireno/acrilato de butilo en las proporciones en peso respectivas de 50/45 y 40/50, y metacrilato de metilo/estireno/acrilato de butilo en las proporciones en peso respectivas de 10/20/60; el monómero reactivo es ácido metacrílico y se utiliza en una proporción del orden de 1 a 10 % en peso, basado en el peso total de sólidos; y el modificador es una forma ligeramente resinificada de éter diglicídico de bisfenol A y se utiliza en una proporción del orden de 1 a 15 % en peso, basado en el peso total de sólidos.

25. 17.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque la polimerización se efectúa en presencia de por lo menos un agente de superficie activa y la dispersión resultante de polímero se encuentra en forma de una emulsión.

30. 18.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque la polimerización se efectúa en pre-

416919



sencia de un agente de suspensión y la dispersión resultante de polímero se encuentra en forma de una suspensión.

5. 19.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque la polimerización se efectúa en presencia de una mezcla de por lo menos un agente de suspensión y por lo menos un agente de superficie activa, y la dispersión resultante de polímero se encuentra en forma de una suspensión.

10. 20.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se polimeriza por lo menos un monómero principal  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado, muy ligeramente soluble en agua, con al menos un monómero  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado que contiene un grupo reactivo y por lo menos un monómero  $\alpha, \beta$ -etilenicamente insaturado que contiene un grupo reactivo complementario, en presencia de al menos un material elegido del grupo consistente en agentes de superficie activa, agentes de suspensión y mezclas de los mismos, y de por lo menos un modificador no reactivo, y cuyo proceso incluye la etapa adicional de mezclar la dispersión polimerizada con un agente reticulante externo que contiene al menos un grupo reactivo complementario.

20. 21.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque comprende la etapa adicional de separar el agua de la dispersión acuosa termoendurecible del polímero de adición sintético, sólido, insoluble en agua, para obtener el polímero en una forma particulada, seca y estable.

25. 22.- Procedimiento para la producción de dispersiones acuosas termoendurecibles de un polímero de adición sintético, sólido, insoluble en agua, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

*Handwritten signature or initials.*



Esta Memoria consta de 74 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 DIC. 1973

CANADIAN INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEVEDO Y HUERTAS  
El Sr. Elmadari L. Garcia Fernandez

*AN*