



PATENTE DE INVENCION

=====  
ICI CASE No. PY. 25540.

419336

*Memoria Descriptiva**sobre:*PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES DE  
REVESTIMIENTOS DE POLIMEROS DE ADICION.

=====

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad británica,  
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres,  
S.W.1., Inglaterra.

=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar composiciones de revestimiento a base de dispersiones de polímeros de adición, tales como polímeros acrílicos, en líquidos orgánicos, y especialmente para preparar composiciones que son adecuadas para utilizarse como

5.



acabados en la industria del automóvil.

- Ya se ha propuesto emplear, particularmente en la industria del automóvil, composiciones de revestimiento a base de dispersiones de polímeros de adición, tales como polímeros o copolímeros de ésteres acrílicos o metacrílicos, en líquidos orgánicos inertes en los cuales es insoluble el polímero, siendo estabilizadas las dispersiones por medio de un estabilizador polimérico que comprende un componente de anclaje que se acopla con las partículas de polímero disperso y un componente solvatado por el medio de la dispersión que proporciona una barrera estérica estabilizante alrededor de las partículas. Las dispersiones de este tipo que se han propuesto utilizar, pueden ser del tipo termoplástico en donde el material formador de película es esencialmente una resina acrílica, o del tipo termoendurecible en donde el material formador de película es una combinación de una resina acrílica con un componente de reticulación reactivo, tal como un condensado de melamina-formaldehído.

- En general, las composiciones de revestimiento basadas en dispersiones de polímeros de adición, proporcionan una flexibilidad considerable en la formulación con respecto a los otros ingredientes normalmente presentes. Sin embargo, y en lo que respecta particularmente a la pigmentación, se ha encontrado que ciertos pigmentos tienden a dar lugar problemas de floculación, en especial con dispersiones del tipo termoendurecible anteriormente descritas, a pesar de que otros pigmentos, cuando se incorporan en tales dispersiones mediante una técnica de preparación comparable, están bastante libres de dichas tendencias.

- Esta floculación se manifiesta por una rápida subida



- en la viscosidad o "falsa consistencia" de la composición a un gel tixotrópico. Esta subida de viscosidad puede presentarse inmediatamente después, o en un periodo de algunos días después, de la fabricación de la pintura, y viene acompañada por una pérdida en la resistencia tintórea de la dispersión de pigmento.
5. Se ha encontrado ahora que pueden reducirse al mínimo o salvarse estas dificultades mediante la incorporación, en la composición de revestimiento, de un compuesto de órgano-aluminio.
10. De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de revestimiento que comprende (i) una dispersión de partículas de un polímero de adición formador de película en un líquido orgánico inerte en el cual es insoluble el polímero disperso, siendo estabilizada la dispersión por un estabilizador polimérico que comprende un componente de anclaje que se asocia con las partículas de polímero disperso y un componente solvatado por el líquido orgánico que proporciona una barrera estérica estabilizante alrededor de las partículas, y (ii) en una cantidad de 0,1 a 0,6 %, calculado como metal aluminio y basado en el peso de sólidos del polímero de adición, de un complejo de órgano-aluminio obtenido por reacción de un alcóxido de aluminio con un éster de un ácido  $\beta$ -ceto-carboxílico.
15. El polímero de adición presente en dispersión, en las composiciones de la invención, puede ser cualquier polímero de adición adecuado derivado de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, tales como ácidos acrílico o metacrílico y sus ésteres alquílicos, por ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo, y estireno, viniltolueno, vinilbenceno, acrilonitrilo,
20. 25. 30.



- cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y acetato de vinilo; cuando se requiere un polímero del tipo termoendurecible, pueden incluirse monómeros insaturados que contienen grupos reticulables, tales como acrilato de 2-hidroxi-etilo y metacrilato de hidroxisopropilo, y metilol- ó alcoximetil-derivados de amidas de ácidos insaturados, por ejemplo, metilolacrilamida.
5. Con preferencia, la proporción de dichos monómeros es del orden de 5 a 25 % en peso de los monómeros totales. Las dispersiones pueden producirse por métodos conocidos en la técnica, mediante los cuales el polímero particulado se dispersa en un líquido orgánico inerte en presencia de un estabilizador polimérico, de modo que se generen las fuerzas asociativas necesarias entre el estabilizador y las partículas. Preferentemente, el polímero disperso se obtiene por polimerización del monómero o monómeros constituyentes en un líquido orgánico que disuelva al monómero o monómeros pero no al polímero formado en el mismo, en presencia del estabilizador. En las Patentes españolas números 253.135, 289.287, 316.119, 316.120 y 322.975, se ofrecen detalles completos de la producción de dichas dispersiones, incluyendo la elección de líquidos de dispersión en relación a la polaridad del monómero o monómeros empleados. Estas patentes españolas se muestran aquí solamente a modo de referencia.
- 10.
- 15.
- 20.

- En dichas patentes se describen también estabilizadores adecuados para utilizarse en las composiciones de la invención. La fuerza asociativa entre el estabilizador y las partículas de polímero disperso, puede ser una fuerza dependiente de la masa, por ejemplo del tipo London ó Van der Waals, que surgen de la atracción entre múltiples dipolos débiles en las partículas dispersas y componentes del estabilizador que no
- 25.
- 30.



- están solvatados por el medio de dispersión. Los copolímeros en bloque o de injerto que contienen dos tipos de componente polimérico, uno de los cuales está solvatado por el medio de dispersión y el otro tipo, de distinta polaridad al primero, se encuentra relativamente no solvatado y asociado con las partículas dispersas de la forma ya descrita, se describen, por ejemplo, en las Patentes españolas números 316.119 y 316.120. Alternativamente, el estabilizador puede ser un material polimérico que es soluble en la fase continua y proporciona, alrededor de las partículas dispersas, una barrera estérica estabilizante de por lo menos 12 Å de espesor, estando anclado el estabilizador a las partículas dispersas mediante una fuerte interacción específica entre los grupos polares del estabilizador y grupos polares complementarios del polímero disperso, tal y como se describe, por ejemplo, en la Patente española nº 322.975.
- 5.
- 10.
- 15.

Sin embargo, un tipo preferido de estabilizador es un estabilizador polimérico que se asocia con el polímero disperso y que, adicionalmente, es co-reaccionado con el polímero disperso para proporcionar de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 4, enlaces covalentes con el mismo por cada molécula de estabilizador co-reaccionada. Dichos estabilizadores se describen, por ejemplo, en la Patente británica No. 1.231.614, cuya descripción se incorpora aquí solamente a modo de referencia.

20.

El complejo de órgano-aluminio empleado en las composiciones de la invención, puede prepararse por reacción, en una operación preliminar, de un alcóxido de aluminio, tal como isopropóxido o isobutóxido de aluminio, o mezclas de éstos, con un éster de un ácido  $\beta$ -cetocarboxílico, tal como acetoacetato de etilo. Es preferible emplear por lo menos 1 mol del

25.

30.



éster por cada mol del alcóxido, pudiéndose utilizar convenientemente hasta 3 moles del éster por cada mol del alcóxido. No obstante, y de acuerdo con un procedimiento, las proporciones empleadas de los dos reactivos son tales que el producto contiene grupos alcoxi sin reaccionar, siendo condensado posteriormente dicho producto con agua. En tal caso, se obtiene un complejo de aluminio útil haciendo reaccionar 1 mol del isopropóxido o isobutóxido de aluminio con 1 mol de acetoacetato de etilo y condensando entonces el producto con 1 mol de agua, eliminándose con ello al alcohol butílico. En la Patente británica No. 907.558, se ofrecen detalles adicionales de la preparación de complejos de órgano-aluminio de este tipo.

El complejo de órgano-aluminio, preparado de este modo, se incorpora preferiblemente en las composiciones de la invención, mediante introducción en el latex de polímero de adición inmediatamente antes a la etapa de preparación en la cual el latex se mezcla con la base molida de pigmento y otros constituyentes, tales como la resina de reticulación (en el caso de composiciones termoendurecibles) y disolventes adicionales. El complejo de órgano-aluminio puede mezclarse simplemente con el latex de polímero, pero es preferible, al objeto de obtener el máximo beneficio de la invención, calentar el complejo y el latex conjuntamente durante un periodo de tiempo apropiado, por ejemplo, a una temperatura de 70 - 90°C durante 1 hora.

Igualmente, y dentro del alcance de la invención, en lugar de utilizar un complejo de órgano-aluminio el cual se preforma en una operación totalmente separada como anteriormente se ha descrito, se pueden llevar conjuntamente los materiales de partida para la formación del complejo, en un diluyen



- te líquido orgánico adecuado, inmediatamente antes de la adición al mismo del latex de polímero de adición. En dicho caso, puede presentarse cierta formación del complejo de organo-aluminio espontáneamente a temperatura ambiente, bien antes o
5. bien después de la mezcla del latex, pero es preferible incluir una etapa de calentamiento al igual que en el caso de utilizar un complejo totalmente preformado, con lo cual se facilita tanto la producción del complejo como su acción estabilizante del pigmento en el latex. Cuando el complejo de
10. organo-aluminio se forma bajo estas condiciones ultimamente descritas, se prefiere en general utilizar una relación molar del éster  $\beta$ -cetocarboxílico al alcóxido de aluminio, próxima al límite superior referido anteriormente, y puede omitirse la etapa ulterior de hacer reaccionar el producto con agua.
15. De este modo, por ejemplo, un complejo de organo-aluminio formado a partir de 1 mol de una mezcla de isopropóxido e isobutóxido de aluminio y 3 moles de acetoacetato de etilo, proporciona resultados satisfactorios cuando estos materiales se mezclan en un diluyente líquido orgánico inmediatamente antes
20. de la introducción del latex de polímero. La cantidad de complejo de organo-aluminio empleada es con preferencia del orden de 0,1 a 0,3 %, calculado como metal aluminio, con respecto al peso de los sólidos presentes de polímero de adición.

- Las composiciones según la invención pueden contener
25. ventajosamente, como parte de la fase continua de líquido orgánico de la dispersión, una proporción sustancial, por ejemplo, de 40 a 75 % en peso, de un disolvente para el polímero disperso. Por el término "disolvente" se quiere dar a entender un líquido que por sí mismo disolverá o hinchará las partículas de polímero que constituyen la fase dispersa. Por lo
- 30.



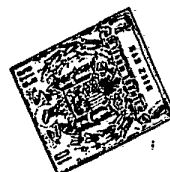
- tanto, la naturaleza de los líquidos que pueden ser denominados disolventes, depende de la composición del polímero disperso; en términos generales, los líquidos disolventes serán de polaridad similar al polímero y los líquidos no disolventes serán de una polaridad distinta. Los parámetros de solubilidad del polímero y líquido, pueden emplearse frecuentemente para facilitar la elección de disolventes y no disolventes para un polímero dado. Así, cuando el polímero disperso sea un material polar tal como metacrilato de polimetilo, opcionalmente modificado mediante la inclusión de proporciones menores de unidades monoméricas portadoras de grupos hidroxilo o carboxilo, los disolventes adecuados incluyen ésteres tales como acetato de etilo, acetato de butilo y acetato de 2-hidroxietilo, cetonas tales como acetona y metiletilcetona, alcoholes tales como 2-etilbutanol y 2-metoxietanol, éteres tales como éter dietílico de dietilenglicol e hidrocarburos aromáticos tales como tolueno y xileno. Los no disolventes adecuados para tales polímeros, incluyen hidrocarburos alifáticos, tales como hexano, heptano y homólogos superiores de los mismos, bencenos alquilados y alcoholes inferiores. Para los polímeros no polares, por ejemplo para los basados predominantemente en estireno, los disolventes adecuados incluyen ésteres y cetonas como los mencionados anteriormente, e hidrocarburos alifáticos y aromáticos; los no disolventes adecuados incluyen alcoholes.
- Los disolventes para el polímero disperso se añaden preferiblemente a las composiciones de la invención después de la formación de las dispersiones del polímero de adición, es decir, es preferible que el líquido orgánico empleado durante la producción de la dispersión consista principalmente, aunque no necesariamente de forma exclusiva, en no disolvente



para el polímero como anteriormente se ha descrito

5. Las composiciones pueden contener, además del polímero disperso formador de película, el cual es, desde luego, insoluble en el líquido orgánico de la dispersión, un polímero formador de película suplementario que se encuentre en solución en el líquido orgánico. Este polímero suplementario puede ser un polímero de adición que se forma simultáneamente con el polímero disperso; puede ser un polímero que, al contrario que el polímero disperso, sea soluble en el líquido orgánico en el cual se produce la dispersión, o puede ser alternativa-  
10. mente un polímero que sea insoluble en dicho líquido pero que pase a solución tras la ulterior adición a dicho líquido de ciertos constituyentes del líquido orgánico total de la composición, como ya se ha descrito. La cantidad del polímero suplementario soluble, presente en la composición, puede ser comparable, o puede incluso exceder sustancialmente, a la cantidad del polímero disperso insoluble presente sin desviarse del alcance y ventajas de la presente invención.  
15.

20. El empleo de un complejo de órgano-aluminio según la invención, es de un valor particular en el caso de composiciones de revestimiento termoendurecible, en las cuales el polímero de adición disperso incorpora convencionalmente unidades de uno o más monómeros portadores de grupos reticulables, tales como grupos hidroxilo, y en el cual está también presente una  
25. resina reticulante que reaccionará con los grupos reticulables tras calentar, después de la aplicación de la composición al sustrato. Las resinas reticulantes incorporadas en estas composiciones según la invención, pueden ser cualquiera de las resinas comercialmente disponibles que contienen grupos metilol  
30. o alcoximetilo reactivos, en particular condensados de formal-



dehido con compuestos nitrogenados, tales como urea, melamina y pirourea y los ésteres de alquilo inferior de dichos condensados. Especialmente adecuados son los condensados de melamina-formaldehido en los cuales una proporción sustancial de los grupos metilol son eterificados por reacción con butanol.

5.

La proporción de resina reticulante incorporada en las composiciones; puede variar ampliamente según las características requeridas en el revestimiento final, pero en general será satisfactoria una relación de 50:50 a 90:10 en peso del polímero formador de película total a resina reticulante.

10.

Según la invención, puede emplearse una amplia variedad de resinas reticulantes de los tipos generales mencionados anteriormente; así, por ejemplo, cuando la resina es un condensado de melamina-formaldehido eterificado, puede variarse el grado de eterificación de los grupos metilol con butanol. La resina reticulante se introduce preferiblemente en la composición una vez completa la preparación de la dispersión de polímero.

15.

Las composiciones según la invención muestran una mejora sustancial con respecto a composiciones análogas en las cuales el complejo de órgano-aluminio está ausente, en particular en relación con su capacidad para incorporar una amplia variedad de pigmentos en el riesgo de que se presente la floculación, bien durante la preparación o bien durante el ulterior almacenamiento. El empleo del complejo de aluminio puede conferir igualmente otras ventajas, tales como una adhesión intercapa mejorada de las películas preparadas a partir de las composiciones así como una adhesión mejorada de las películas a revestimientos por conversión de cromatos sobre sustratos de aluminio metálico.

20.

25.

30.

Además de los pigmentos, las composiciones pueden



contener también otros aditivos convencionales de las pinturas, tales como cargas o extendedores y plastificantes. Estos aditivos se introducen preferentemente después de la etapa de formación de la dispersión de polímero; si se desea, pueden añadirse junto con cualquier disolvente para el polímero, o con la resina reticulante en el caso de que ésta se utilice, o con un polímero formador de película soluble, según sea conveniente.

5.

La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos, en los cuales las partes son en peso.

10.

EJEMPLO 1

Preparación de estabilizador

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

15.

Se copolimerizan metacrilato de metilo, metacrilato de glicidilo y el precursor reactivo, en una relación en peso de 46:5:49, en una mezcla disolvente que consiste en 2 partes de acetato de etilo por una parte de acetato de butilo. Se añade entonces más acetato de butilo para dar una solución de copolímero cuyo contenido en sólidos es del 33 % aproximadamente.

20.

Se calienta a reflujo (aproximadamente 111°C) la siguiente mezcla:

25.

Solución de copolímero (como antes)	98,782 partes en peso
Acido metacrílico	0,440 partes en peso
Dimetilamina de coco	0,057 partes en peso
p-terc.-butilcatecol	0,006 partes en peso

30.

Hasta que el índice de acidez fué inferior a 1 mg KOH/g de no volátiles. Se añadió adicionalmente:



Acido p-nitro-benzóico	0,683 partes en peso
Dimetilamina de coco	0,032 partes en peso

5. y la mezcla se mantuvo a reflujo hasta que de nuevo el índice de acidez fué inferior a 1 mg KOH/g de no volátiles. Se formó una solución de estabilizador polimérico que contenía dobles enlaces polimerizables.

Preparación del complejo de organo-aluminio

10. Se hacen reaccionar 6,43 partes de recortes de aluminio con una mezcla de 1,76 partes de isobutanol y 1,76 partes de éter monometílico de etilenglicol a la temperatura de reflujo (116 - 120°C), con una adición posterior de 26,72 partes de alcohol metilado, 2,28 partes de éter monometílico de etilenglicol y 18,71 partes de isobutanol en el transcurso de la reacción (unas 4 horas). Después de refluir durante 1 hora
15. más, se añaden entonces 31,11 partes de acetoacetato de etilo en un periodo de 20 minutos , seguido por la adición, a 70°C, en un periodo de 30 minutos, de una mezcla de 4,28 partes de agua y 2,14 partes de alcohol metilado. El conjunto se llevó a
20. la temperatura de destilación y se recoge el destilado hasta que la temperatura del lote alcanza 130°C. El residuo se enfría entonces y se mezcla con 4,76 partes de white spirit para dar una solución de complejo de órgano-aluminio que posee un contenido en aluminio de 9,3 - 9,5 % y una viscosidad de 5,7 poises a 25°C.

Preparación de la dispersión de polímero acrílico

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



5. Se cargan en un caldero 10,08 partes de hexano y 10,80 partes de heptano y se calienta a la temperatura de reflujo (unos 80°C). Se añade rápidamente una mezcla de 1,67 partes de metacrilato de metilo, 0,125 partes de azodiisobutironitrilo y 0,48 partes de la solución de estabilizador polimérico anteriormente descrita, y los reactantes se mantienen a la temperatura de reflujo durante 25 - 30 minutos, obteniéndose con ello una dispersión de partículas de semilla de metacrilato de polimetilo. En esta dispersión de semilla se añade entonces, 10. en un periodo de 3 horas, a la temperatura de reflujo, la siguiente mezcla:

	Estireno	11,49 partes
	Metacrilato de metilo	5,08 partes
	Acrilato de hidroxietilo	3,83 partes
15.	Metacrilato de butilo	7,42 partes
	Acrilato de 2-etilhexilo	7,67 partes
	Acido metacrílico	1,00 partes
	Solución de estabilizador (como antes se ha descrito)	11,08 partes
	Ootilmercaptan primario	0,12 partes
20.	Azodiisobutironitrilo	0,26 partes

Una vez completada la adición, el lote se mantiene, 25. bajo reflujo durante 30 minutos más, tras lo cual se añaden 0,32 partes de azodiisobutironitrilo, en seis porciones iguales, a intervalos de 30 minutos, bajo reflujo continuo; después de la sexta adición, el lote se mantiene bajo reflujo durante 2 horas, se efectúa otra adición de 0,05 partes de azodiisobutironitrilo y el lote se refluye entonces durante 2 horas más para completar la polimerización. El lote se enfría entonces a 65°C y se añade la siguiente mezcla:



White spirit	3,50 partes
Hidrocarburo aromático (p.e. 190-210°C)	3,50 partes
Isopropanol	1,00 partes
n-Butanol	4,58 partes

5. Finalmente, después de enfriar a 30°C, el lote se diluye con:

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

La dispersión resultante tiene las siguientes características:

Contenidos en sólidos :	42 - 43 %
15. Viscosidad reducida :	0,24 - 0,28 dl/g.
Índice de acidez :	16 - 18 mg KOH/g.
Viscosidad :	2,5 - 3,5 stokes/25°C

Preparación de la composición de pintura A

Se mezclan los siguientes ingredientes:

20. Resina de melamina-formaldehído butilada, solución al 67% en butanol	7,0 partes
Entintador de antrapirimidina (véase abajo)	22,1 partes
Dispersión de polímero acrílico (como antes se ha descrito)	35,0 partes
Isopropanol	26,9 partes
25. Xileno	9,0 partes

Preparación de la composición de pintura B

Se mezclan los siguientes ingredientes:

Resina de melamina-formaldehído butilada, solución al 67 % en butanol	7,8 partes
30. Entintador de antrapirimidina (véase abajo)	24,5 partes



Dispersión de polímero acrílico (como antes se ha descrito)	38,6 partes
Isopropanol	21,5 partes
Xileno	7,2 partes
Solución de complejo de órgano-aluminio (como antes se ha descrito)	0,4 partes

5. Muestras de las composiciones de pintura A y B se almacenan a 60°C durante 3 días. Durante este periodo, se observa que la viscosidad de la composición A se eleva desde 45 segundos a 90 segundos, cuando se mide a 25°C en una copa de viscosidad, BSB4 de las normas británicas. Cuando la viscosidad de la composición B se mide del mismo modo, se observa que se eleva solamente desde 43 segundos a 55 segundos.

Entintador de antra-pirimidina

Pigmento de antrapirimidina	16 partes
Solución de resina acrílica	14,25 partes
Xileno	69,75 partes

EJEMPLO 2

Del modo descrito en el ejemplo 1, se preparan un estabilizador, un complejo de órgano-aluminio y una dispersión de polímero acrílico.

20. A la dispersión se añade una cantidad del complejo de órgano-aluminio equivalente a 0,23 % de aluminio, basado en el peso de sólidos de polímero acrílico, y la mezcla se eleva a la temperatura de reflujo (85-90°C) y se mantiene en este valor durante 1 hora.

25. Las características finales de la dispersión modificada así obtenida, son las siguientes:

Viscosidad	:	3 - 4 stokes/25°C
Contenidos en sólidos:		42 - 43 %
Índice de acidez	:	16 - 18 mg. KOH/g.



Preparación de composiciones de pintura

Se mezclan los siguientes ingredientes:

	<u>C</u>	<u>D</u>
Resina de melamina-formaldehído butilada, solución al 67 % en butanol	21,10 partes	21,10 partes
5. Entintador violeta de quinacridona (véase abajo)	8,10 partes	8,10 partes
Entintador escarlata de cromo (véase abajo)	12,65 partes	12,65 partes
Isopropanol	3,35 partes	3,35 partes
10. n-Butanol	3,35 partes	3,35 partes
Hidrocarburo alifático p.e. 100-120°C.	3,75 partes	3,75 partes
Xileno	4,50 partes	4,50 partes
15. Dispersión acrílica modificada (véase abajo)	---	43,20 partes
Dispersión acrílica (como se describe en el ejemplo 1)	43,20 partes	---

Se almacenan durante 7 días a la temperatura ambiente, muestras de las composiciones C y D. Durante este periodo, se observa que la composición C experimenta una subida de viscosidad de 19 segundos, medido en una copa BSB4 de las normas británicas, a 25°C, mientras que, bajo las mismas condiciones, la composición D experimenta una subida de viscosidad de solo 3 segundos.

25. Otras muestras de las composiciones C y D fueron almacenadas durante 7 días a 40°C. Durante este periodo, la subida en viscosidad de la composición C fué de 21 segundos, mientras que la subida en viscosidad de la composición D fué solo de 1 segundo.



Entintador violeta de quinacridona

Pigmento violeta de quinacridona	14,80 partes
Solución de resina acrílica	32,70 partes
Xileno	42,50 partes

5. Entintador escarlata de cromo

Pigmento escarlata de cromo	59,40 partes
Cromato de bario	5,94 partes
Solución de resina acrílica	17,66 partes
Xileno	17,00 partes

10. EJEMPLO 3

Se preparan dos composiciones de pintura mezclando los siguientes ingredientes:

	<u>E</u>	<u>F</u>
15. Resina de melamina-formaldehído butilada, solución al 67 % en butanol	17,65 partes	17,65 partes
Entintador de óxido de hierro rojo (véase abajo)	10,20 partes	10,20 partes
Entintador verde de ftalocianina (véase abajo)	0,75 partes	0,75 partes
Isopropanol	10,90 partes	10,90 partes
n-Butanol	7,30 partes	7,30 partes
20. Hidrocarburo alifático, p.e. 100 - 120°C	6,00 partes	6,00 partes
Dispersión acrílica modificada (como se describe en el ejemplo 2)	---	43,80 partes
Dispersión acrílica (como se describe en el ejemplo 1)	43,80 partes	---
25. Entintador de aluminio (véase abajo)	3,40 partes	3,40 partes

Las composiciones E y F son sometidas al siguiente ensayo de adhesión inter-capas.

30. Se reviste un panel metálico con un recubridor del tipo utilizado normalmente en la industria del automóvil. Sobre



- el recubridor, se aplica entonces una capa de la composición de pintura a ensayar, mediante pulverización hasta un espesor de película seca de 0,0381 mm y se estufa durante 30 minutos a una temperatura de horno de 135°C. Se deja enfriar el panel durante por lo menos 20 minutos y se estufa de nuevo durante 35 minutos a 145°C. Después de enfriar durante por lo menos 20 minutos, se revisten dos tercios del área del panel con la pintura a ensayar, hasta un espesor de película seca de 0,0254 mm y se estufa durante 30 minutos a 135°C. El panel se enfría entonces durante 16 horas. La superficie pintada del panel se corta con una cuchilla hasta la superficie metálica, pasando tanto a través de las partes inicialmente revestidas como a través de las partes revestidas de nuevo del panel. Se aplica entonces con presión, sobre el corte, una cinta adhesiva sensible a la presión, no desprendible y se desprende entonces fuertemente de la superficie del panel en un ángulo de 45° con respecto al panel.

20. Cualquier separación significativa de la pintura entre las dos capas aplicadas, constituye un fallo de ensayo. Si no existe separación, el ensayo es pasado.

Después del ensayo en la forma antes descrita, la composición de pintura E falló dicho ensayo mientras que la composición F lo pasó.

Entintador de óxido de hierro rojo

- |     |   |              |
|-----|---|--------------|
| 25. | Pigmento de óxido de hierro rojo  | 16,00 partes |
|     | Solución de resina acrílica   | 45,00 partes |
|     | Resina de melamina-formaldehído<br>butilada, solución al 67% en butanol | 13,80 partes |
|     | Xileno  | 25,20 partes |



Entintador verde de ftalocianina

Pigmento verde de ftalocianina	16,40 partes
Solución de resina acrílica	42,60 partes
Xileno	41,00 partes

5. Entintador de aluminio

Pasta de aluminio (65% metal)	20,00 partes
Resina de melamina-formaldehido butilada, solución al 67% en butanol	60,00 partes
Xileno	20,00 partes

EJEMPLO 4

10.

Se preparan dos composiciones de pintura mezclando los siguientes ingredientes:

	<u>G</u>	<u>H</u>
Resina de melamina-formaldehido butilada, solución al 67% en butanol	23,00 partes	23,00 partes
15. Entintador de óxido amarillo (véase abajo)	7,00 partes	7,00 partes
Entintador verde de ftalocianina (como en el ejemplo 3)	1,04 partes	1,04 partes
Isopropanol	3,05 partes	3,05 partes
20. Hidrocarburo alifático, p.e. 100-120°C	3,35 partes	3,35 partes
Xileno	4,00 partes	4,00 partes
Dispersión acrílica modificada (como se describe en el ejemplo 2)	---	55,51 partes
25. Dispersión acrílica (como se describe en el ejemplo 1)	55,51 partes	---

Las composiciones G y H son ensayadas con respecto a la adhesión a aluminio tratado con cromatos, del siguiente modo.

30.

Se limpian paneles de aluminio y se someten a un pre-



tratamiento con solución de cromato del tipo normalmente utilizado en el comercio.

5. Los paneles se pulverizan entonces con la pintura a ensayar, hasta un espesor de película seca de 0,0381 a 0,0508 mm y se estufan durante 30 minutos a 127°C. Los paneles son envejecidos durante 1 hora y se sumergen entonces en agua a 100° durante 24 horas. Los paneles son extraídos, secados y la película de pintura se corta entonces hasta el metal por dos series de líneas perpendiculares entre sí, separadas en 1,5 mm.
10. Sobre los cortes, se aplica con presión una cinta adhesiva sensible a la presión, no desprendible, y a continuación se desprende fuertemente de la superficie del panel en un ángulo de 45°.

15. Una serie de paneles acabados con la composición G mostraron una separación de pintura del orden del 30 al 95% en el área cortada de la película, mientras que la composición H solamente mostró una eliminación de pintura del 0 al 20%.

Entintador de óxido amarillo

- |     |                             |              |
|-----|-----------------------------|--------------|
| 20. | Pigmento de óxido amarillo  | 49,90 partes |
|     | Solución de resina acrílica | 28,30 partes |
|     | Xileno                      | 21,80 partes |

EJEMPLO 5

- A. Se prepara un polímero acrílico del siguiente modo:  
Se cargan en una caldera 10,86 partes de hexano y 10,86 partes de heptano y se calienta a la temperatura de reflujo (unos 80°C).
- 25.

- Se añade rápidamente una mezcla de 1,81 partes de metacrilato de metilo, 0,13 partes de azodisobutironitrilo, 0,151 partes de la solución de estabilizador polimérico descrita en el ejemplo 1 y 0,02 partes de octilmercaptan primario,
- 30.



y los reactantes se mantienen a la temperatura de reflujo durante 25-30 minutos. De este modo, se produce una dispersión de partículas de semilla.

A dicha dispersión de semilla en reflujo, se añade la siguiente mezcla:

5.	Estireno	12,37 partes
	Metacrilato de metilo	5,48 partes
	Acrilato de hidroxietilo	4,14 partes
	Metacrilato de butilo	7,98 partes
10.	Acrilato de 2-etilhexilo	8,26 partes
	Acido metacrílico	1,08 partes
	Solución de estabilizador (como se describe en el ejemplo 1)	11,93 partes
	Octilmercaptan primario	0,10 partes
	Azodiisobutironitrilo	0,43 partes

15. La velocidad de alimentación es tal que en la primera hora se añade  $\frac{1}{8}$  de dicha alimentación añadiéndose los  $\frac{7}{8}$  restantes en las siguientes  $3\frac{1}{2}$  horas.

20.  $\frac{1}{2}$  hora después de la adición de esta mezcla de alimentación, se bombea la siguiente solución de iniciador, a régimen constante, durante  $3\frac{1}{2}$  horas:

Azodiisobutironitrilo	0,40 partes
Metilisobutilcetona	7,60 partes

25. El reflujo se mantiene durante 3 horas más, a cuyo término el contenido en sólidos de la resina es de 53 - 55 %. El producto se deja enfriar a temperatura ambiente.

B . Se prepara una mezcla disolvente con la siguiente formulación:

30.	White spirit	15,9 partes
	Hidrocarburo alifático (p.e. 100 - 120°C)	12,4 partes



5.

Hidrocarburo aromático (p.e. 160 - 180°C)	11,3 partes
Hidrocarburo aromático (p.e. 190 - 210°C)	15,9 partes
Isopropanol	11,90 partes
n-butanol	32,60 partes
	100,00 partes

C. La dispersión acrílica se prepara en las siguientes composiciones, añadiéndose los componentes en el orden establecido; todas las cantidades son partes en peso.

Mezcla No.	C1	C2	C3	C4
10. Mezcla disolvente (B)	220	220	220	220
Acetoacetato de etilo	10,3	10,3	-	-
Isopropóxido/isobutóxido mixto de aluminio	6	-	6	-
Resina de la dispersión acrílica (A) (a 55% sólidos)	780	780	780	780
Velocidad después del tratamiento térmico (stokes a 25°C)	4,5 seg	2,0 seg	7,0 seg	2,3 seg

15. Se forman pequeños grupos gelatinosos a medida que se prepara la mezcla C3, durante la adición de la dispersión acrílica. Las mezclas C1, C2 y C4 son líquidos translúcidos y homogéneos.

20. Las mezclas se calientan a 70°C y se mantienen a esta temperatura durante 1 hora. Después de enfriar, se mide la viscosidad de cada mezcla a 25°C en un tubo de burbujas, mostrándose los resultados en la tabla anterior.

La mezcla C3 es demasiado grumosa para utilizarse en la fabricación de una pintura satisfactoria para automóviles.

25. D. Preparación de pinturas a partir de dispersiones



acrílicas tratadas.

Se combinan los siguientes ingredientes para preparar una base de pigmento:

5. Resina de melamina-formaldehído butilada, solución al 67 % en butanol 16,9 partes
- Entintador de antrapirimidina como se describe en el ejemplo 1 53,5 partes
- Isopropanol 22,0 partes
- Xileno 7,6 partes

10. Se preparan entonces tres pinturas mezclando esta base de pigmento con cada una de las composiciones de resina C1, C2 y C4 anteriormente descritas.

15. La viscosidad de cada muestra de pintura se mide después de 5 minutos desde su preparación y se almacena de nuevo 24 horas a temperatura ambiente. Los resultados se muestran en la siguiente tabla; las cantidades son partes en peso y las viscosidades se miden en la copa B4 de las Normas Británicas a 25°C.

Pintura No.	D1	D2	D4
20. Base de pigmento	53	53	53
Resina C1	45	-	-
Resina C2	-	45	-
Resina C4	-	-	45
Viscosidad 5 minutos después de preparar la pintura	53,3 seg.	59,3 seg.	77,0 seg.
25. Viscosidad después de almacenar durante 24 horas a 25°C	74,7	gelatinosa blanda	gelatinosa blanda

La pintura D1, que se preparó a partir de la resina tratada con una premezcla de acetoacetato de etilo e iso-pro-



póxido/iso-butóxido mezclando de aluminio, fluye facilmente cuando se forma.

Las pinturas D2 y D4, preparadas a partir de resinas no tratadas con un complejo de aluminio, forman geles blandos.

5.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 45698/72 de 4 de octubre 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 OBTENCIÓN DE COMPOSICIONES DE REVESTIMIENTO DE POLIMEROS DE ADICIÓN; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de composiciones de revestimiento de polímeros de adición, caracterizado porque comprende combinar (i) una dispersión de partículas de un polímero de adición en un líquido orgánico inerte en el cual es insoluble el polímero disperso, estabilizándose la dispersión por un estabilizador polimérico que comprende un componente de anclaje que se asocia con las partículas de polímero disperso y un componente solvatado por el líquido orgánico que proporciona una barrera estérica estabilizante alrededor de las partículas, y (ii) un complejo de organo-aluminio obtenido por reacción de un alcóxido de aluminio con un éster de un ácido beta-cetocarboxílico, mezclándose dicho complejo de organo-alu-

30.



minio en una cantidad de 0,1 a 0,6 % calculado como metal aluminio y basado en el peso de sólidos del polímero de adición.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de adición se deriva de uno o más monómeros etilénicamente insaturados.
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque los monómeros incluyen de 5 a 25 % en peso de monómeros insaturados que contienen grupos reticulables.
15. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el estabilizador polimérico es co-reaccionado adicionalmente con el polímero disperso para proporcionar de 1 a 10 enlaces covalentes con el polímero disperso por cada molécula de estabilizador co-reaccionada.
20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el estabilizador polimérico proporciona de 1 a 4 enlaces covalentes con el polímero disperso por cada molécula de estabilizador co-reaccionada.
25. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el complejo de organo-aluminio se prepara por reacción de 1 mol del alcóxido de aluminio con 1 a 3 moles del éster de ácido beta-cetocarboxílico.
30. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque las proporciones de alcóxido de aluminio y de éster de ácido beta-cetocarboxílico, son tales que el producto de su interacción contiene grupos alcoxi sin reaccionar, condensándose dicho producto ulteriormente con agua.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, carac-



terizado porque el complejo de órgano-aluminio se obtiene por reacción de 1 mol de isopropóxido o isobutóxido de aluminio con 1 mol de acetato de etilo y ulterior condensación del producto con 1 mol de agua.

5. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el complejo de órgano-aluminio y el latex de polímero de adición se calientan conjuntamente a una temperatura de 70-90°C.
10. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad empleada de complejo de órgano-aluminio es de 0,1 a 0,3 % calculado como metal aluminio, con respecto al peso de los sólidos de polímero de adición.
15. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el líquido orgánico inerte contiene de 40 a 75 % en peso de un disolvente para el polímero disperso.
20. 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque además del polímero formador de película disperso, se adiciona un polímero formador de película suplementario que se encuentra en solución en el líquido orgánico inerte.
25. 13.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se incorpora también una resina reticulante, siendo la proporción de polímero formador de película total a resina reticulante de 50:50 a 90:10 en peso.
30. 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la resina reticulante es un condensado de melamina-formaldehído eterificado.
- 15.- Procedimiento para la obtención de composiciones



de revestimiento de polímeros de adición, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, 18 FEB. 1974 .

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. L. LE ACEDS Y MOBEY

P. p. Firmado: L. Goia Fernández