

nº 437.420

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

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

ROHM AND HAAS COMPANY

entidad norteamericana, domiciliada en
Independence Mall West, Philadelphia,
Pa. 19105, U.S.A., relativa a:

"MEJORAS EN UN METODO RELATIVO A COMPOSICIONES ACUOSAS DE PULIMENTO"

=====

Inventores: Sheldon Noah Lewis, David Richard
Gehman y Richard Allen Haggard

CONCEDIDA

-5 ABR. 1977

Int. Cl.: C09B; C08G

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Esta invención se refiere al uso de sales de bajo peso molecular de oligómeros parcialmente hidrolizados de ésteres metacrílicos como coadyuvantes de igualación en acabados de pulimento de látex. - - - - -

Los coadyuvantes de igualación se emplean en formulaciones de acabado para dar un acabado uniforme del pulimento y se utilizan con gran amplitud en pulimentos para suelos.

10. Las dos consideraciones principales en la elección de coadyuvantes de igualación son el color inicial blanco en agua y la resistencia al amarilleo con el envejecido. Dos tipos de coadyuvantes de igualación dominan el mercado de los pulimentos para suelos: los ésteres de colofonia, cuando se considera que el brillo es más importante que la resistencia al desgaste y que el color, y las resinas de estireno-anhídrido maleico, cuando son de importancia primordial un color superior y una mejor resistencia al desgaste. - - - - -

20. Los inventores han hallado ahora que ciertos polímeros de bajo peso molecular de ésteres de ácido metacrílico, después de hidrólisis parcial y de conversión a la forma de sal, con coadyuvantes útiles de igualación con deseables pro

iedades de brillo/igualación, de resistencia al desgaste y de color cuando se utilizan en formulaciones de pulimentos, que contienen polímero formador de película de alto peso molecular. - - - - -

5. Los ácidos tris-, tetra- y superiores preparados por hidrólisis de los polímeros de ésteres metacrílicos han sido descritos previamente en la patente belga nº 782513, concedida el 23 octubre 1972. - - - - -

10. Según la invención se provee una composición de pulimento que contiene polímero formador de película de alto peso molecular y, como coadyuvante de igualación, por lo menos una sal de polímero de éster metacrílico parcialmente hidrolizado, teniendo dicho polímero un contenido de carboxi de por lo menos 2,5 y una longitud media de cadena de 6 a 20 unidades monoméricas. - - - - -

15. Además, los inventores han hallado que algunas sales de los polímeros de metacrilato que contienen carboxi tris-, tetra- y superiores, que se hallan dentro de gamas específicas de peso molecular y de número de ácido, dan composiciones de pulimento preferidas. El número de ácido, que es el número de miligramos de hidróxido potásico requerido para neutralizar los constituyentes ácidos de un gramo del material, es para estas sales preferidas de bajo peso molecular de 90 a 200, siendo el número de ácido más preferido de 120 a 160. El peso molecular medio en peso (\bar{M}_w) es de 700 a 2.000 y, más preferentemente, de 900 a 1.400 y, más preferentemen-

te aún, de 900 a 1.200. - - - - -

Las composiciones típicas de pulimento preparadas según la invención pueden realizarse según la siguiente formulación general: - - - - -

- | | | | |
|-----|-----|--|--------|
| 5. | (A) | Emulsión de polímero formador de película de alto peso molecular (5 a 50%) de sólidos - partes en peso ----- | 10-100 |
| | (B) | Cera - partes en peso de sólidos ----- | 0-90 |
| 10. | (C) | Coadyuvante de igualación por ciento en peso de la formulación total ----- | 1-50 |
| | (D) | Agentes humectantes, emulsionantes, plastificantes y dispersantes - porcentaje en peso sobre (A) + (B) + (C) ----- | 1-50% |
| 15. | (E) | Compuesto de metal polivalente porcentaje en peso sobre (A) ----- | 0-50 |
| | (F) | Agua para completar el total de sólidos de (A) y (B) deben totalizar 100. ----- | 5-50 |

Los coadyuvantes de igualación se emplean de manera general en la gama de 1-50% de la formulación total, siendo la gama preferida de 5 a 20% de la formulación total. - -

Los coadyuvantes de igualación de bajo peso molecular pueden ser los únicos coadyuvantes de igualación utilizados en las composiciones preparadas según la invención o pue

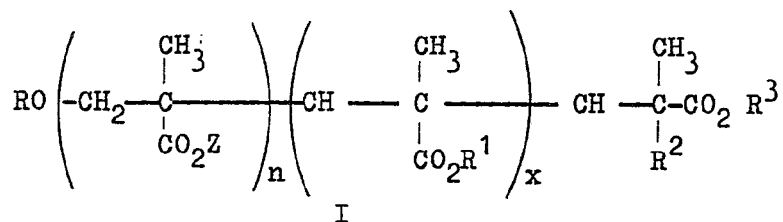
- den utilizarse en combinación con otros coadyuvantes de igualación. También pueden utilizarse en cantidades mayores de las requeridas para dar unas características deseables de igualación a las composiciones, puesto que el exceso puede
5. contribuir a aumentar la resistencia al desgaste o a mejorar otras características de la película seca de pulimento. - -

- Puede emplearse cualquiera de las emulsiones poliméricas de pulimento acrílico conocidas para aportar el polímero de alto peso molecular en las composiciones de esta invención, por ejemplo las reveladas en las patentes U.S. 3.467.610 y 3.328.325. Desde luego, pueden utilizarse otras emulsiones de pulimento-polímero en tanto aporten, a la composición de pulimento, polímero de alto peso molecular que forme una película a la temperatura a la que debe secarse el pulimento. Además, son también conocidos en la técnica agentes adecuados humectantes, plastificantes, emulsionantes y dispersantes y, por ejemplo, se revelan en la patente U.S. 3.467.610. Los inventores han hallado que, al preparar formulaciones de pulimento utilizando los coadyuvantes de igualación según esta invención, el comportamiento del coadyuvante de igualación puede aumentarse empleando de 0,5 a 50%, por ejemplo de 1 a 50% y de 0,5 a 20%, preferentemente de 10 a 25%, de agente dispersante o humectante (basado en el peso de la emulsión polimérica, de la cera y del coadyuvante de igualación) del tipo no iónico, tal como alquilfenoles modificados con óxido de etileno, por ejemplo terc-octilfenol, modificado por de 1 a 40 unidades de óxido de etileno y, preferentemente, un terc-octilfenol modificado por 5 unidades de
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

5. óxido de etileno, alcoholes grasos superiores modificados con óxido de etileno, por ejemplo alcohol laurílico que contiene de 20 a 50 unidades de óxido de etileno (y, de manera similar, pueden emplearse mercaptanos de cadena larga modificados, ácidos grasos, aminas y similares). - - - - -

Los oligómeros pueden prepararse por medio de los métodos revelados en la patente belga 782.513, concedida el 23 Octubre 1972. - - - - -

10. Los polímeros de bajo peso molecular adecuados tienen la siguiente fórmula general: - - - - -



15. en la cual RO es un residuo de un alcohol de regulación de la cadena; $-\text{CO}_2\text{R}^1$ es la porción éster del éster monomérico de ácido metacrílico; n es un entero igual o mayor de 1, por ejemplo 2-4; R^2 es hidrógeno; R^3 es R, R^1 ó Z; x es un entero que tiene un valor de 1 a 45 y Z es un catión derivado de un metal alcalino, tal como sodio y potasio, amoníaco o una amina terciaria, tal como una alcanolamina incluyendo dimetiletanolamina, dietiletanolamina, trietanolamina y n-metil-morfolina. - - - - -

20. De manera general, por lo menos unos 85% en peso de las moléculas del homopolímero o del copolímero de las com

posiciones poliméricas tienen longitudes de cadena que caen entre $\sqrt{2\bar{n}}$ y $2\bar{n}$, siendo \bar{n} la longitud media de cadena del polímero. Así, cuando la longitud media de cadena del homopolímero o del copolímero es de unas 6 unidades monoméricas

5. ("mers"), por lo menos unos 85% en peso de las moléculas del homopolímero o del copolímero tienen, de manera general, longitudes de cadena de unas 3 a 12 unidades monoméricas y cuando la longitud media de cadena del homopolímero o del copolímero es de unas 25 unidades monoméricas,
10. 85% en peso de las moléculas del homopolímero o del copolímero tienen, de manera general longitudes de cadena de unas 7 a unas 50 unidades monoméricas. En una realización preferida de la invención, por lo menos unos 85% en peso de las moléculas del homopolímero o copolímero de las composiciones poliméricas tendrán una longitud de cadena de unas 4 a 40 unidades monoméricas. Según el particular éster de ácido metacrílico que se emplee y el particular comonomero que puede emplearse, las composiciones poliméricas preparadas y utilizadas según la invención tendrán una distribución de peso molecular (peso molecular medio en peso, \bar{M}_w) del orden de unos 400 a unos 10.000 y, preferentemente, de unos 500 a unos 2.500. Las dispersidades (relación de peso molecular medio en peso respecto a peso molecular medio numérico) de las composiciones poliméricas preparadas y utilizadas según la invención son también bastante bajas, en general de unos 1,1 a unos 3, preferentemente inferiores a unos 2 y, más preferentemente, inferiores a unos 1,5. - - - - -
- 15.
- 20.
- 25.

Debe observarse que la Fórmula I es una representa

5. ción simplificada y que no intentan ilustrar la estructura estereoquímica física de los polímeros. Por ejemplo, cuando R difiere de R¹ puede tener lugar el entremezclado de estos substituyentes en cierto grado por transesterificación durante la polimerización. Además, la unidad monomérica metacrilato y las unidades monoméricas metacrilato hidrolizado pueden hallarse dispuestas aleatoriamente en la cadena polimérica.-

10. Puede utilizarse una amplia variedad de ésteres de ácido metacrílico al preparar los oligómeros adecuados. Pueden también utilizarse las mezclas de estos ésteres. Entre los ésteres adecuados que pueden utilizarse se hallan los que tienen la fórmula - - - - -



15. en la cual R' es un grupo alquilo que tiene, preferentemente, de 1 a 24 átomos de carbono y, más preferentemente, de 1 a 18 átomos de carbono; un grupo alquenilo, que tiene, preferentemente, de 2 a 4 átomos de carbono; un grupo aminoalquilo que tiene, preferentemente, de 1 a 8 átomos de carbono y que está opcionalmente substituido en

20. el átomo de nitrógeno con uno o dos grupos alquilo, que tienen preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono; un grupo alquilo que tiene, preferentemente, de 1 a 8 átomos de carbono y que tiene un anillo heterocíclico de cinco o

5. seis miembros como substituyente; un grupo aliloxialquilo que tiene, preferentemente, de 2 a 12 átomos de carbono; un grupo alcoxialquilo que tiene, preferentemente, un total de 2 a 12 átomos de carbono; un grupo ariloxialquilo que tiene, preferentemente, de 7 a 12 átomos de carbono; un grupo aralquilo que tiene, preferentemente, hasta 10 átomos de carbono o un grupo alquilo o aralquilo similar que tiene
10. substituyentes que no se interfieren con la polimerización aniónica del éster. - - - - -

15. Un proceso preferido para preparar los polímeros (I, supra) es un proceso en dos etapas. En la primera etapa de tal reacción, el polímero que tiene funciones éster y una estrecha distribución de peso molecular, se prepara por medio de una técnica intermitente o de adición gradual, utilizando desde unos 20 a unos 60% en peso de la carga monomérica total y utilizando una concentración relativamente alta de alcohol, en general del orden de unos 20 a unos 50 moles por ciento de la carga monomérica inicial. Entonces se añade a la mezcla de reacción el resto de la carga monomérica. La adición del monómero restante produce exotermia y conduce a una nueva distribución del peso molecular. La reacción se conduce en general a una temperatura del orden de unos 40° a
20. unos 130°C y, preferentemente, a una temperatura del orden de unos 60° a unos 95°C. Aunque la polimerización puede conducirse sin disolvente, se obtienen mejores rendimientos cuando se emplea un disolvente en las últimas etapas de la
- 25.

polimerización. Los disolventes adecuados incluyen disolventes aromáticos, tales como tolueno y xileno. Los catalizadores que pueden emplearse incluyen los alcóxidos, por ejemplo los alcóxidos de metales alcalinos, tales como alcóxido sódico y alcóxido potásico, incluyendo metóxido sódico, metóxido potásico y terc-butóxido potásico, a concentraciones de 0,4 a 4 moles por ciento y, preferentemente, de 0,6 a 3 moles por ciento basadas en la carga monomérica total. - - - - -

Los ácidos tris-, tetra- y superiores de estos oligómeros pueden prepararse tratando los ésteres oligoméricos con una base, tal como una base de metal alcalino, como hidróxido sódico o hidróxido potásico. La conversión de los ésteres oligoméricos en el polímero de mono- y bis-carboxi es relativamente rápida y tiene lugar en general dentro de una hora, cuando la temperatura es de 70 a 75°C. Los oligómeros que contienen carboxi tris-, tetra- y superiores pueden obtenerse calentando adicionalmente la mezcla de reacción a una temperatura de 80° a 120°C durante 2 a 5 horas. Las sales de metal alcalino obtenidas pueden convertirse en el ácido libre por disolución de dicha sal en agua en presencia de un líquido orgánico insoluble en agua, acidulación de la disolución acuosa y recogida de la capa orgánica que contendrá el ácido deseado. Las sales de metal alcalino pueden convertirse en otras bases y emplearse como agentes de igualación. Los ejemplos de algunas otras bases incluyen las obtenidas a partir de amoníaco y aminas terciarias, tales como alcanolaminas, incluyendo dimetiletanolamina, dietiletanolamina, trietanolamina y n-metilmorfolina. - - - - -

Se describirán ahora, en los siguientes Ejemplos, algunas realizaciones preferidas de la invención, los cuales ejemplos se dan sólo para ilustrar la invención y en ellos todas las partes y porcentajes lo son en peso a menos que se indique de otra forma. - - - - -

EJEMPLO 1 - Polímero parcialmente hidrolizado de metacrilato de metilo y sal amónica - Número de ácido 152

Etapa A - Polímero de metacrilato de metilo

10. En un matraz de tres cuellos y de dos litros, provisto de condensador, agitador, termómetro y embudo de adición se le añaden, bajo nitrógeno, tolueno (30 g), metóxido sódico en metanol (17,3 g, 25%), metóxido potásico en metanol (4,6 g, 30,5%) y metanol (12,6 g). Esta mezcla se calienta a 60-63°C y entonces se añade metacrilato de metilo (300 g, 3,0 moles).

15. La temperatura de la mezcla móvil y amarilla de reacción se mantiene a 60-63°C durante 1,5 horas. A esta mezcla de reacción se le añade entonces metacrilato de metilo (700 g, 7,0 moles) y tolueno (210 g) durante aproximadamente un período de 1 hora, manteniendo la temperatura de reacción a 60-63°C, por medio del uso de un baño de hielo. La temperatura de la mezcla de reacción se mantiene a 60-63°C durante otros 30 minutos después de acabada la adición de monómero para asegurar una conversión mayor del 99%. El producto de reacción se utiliza directamente en la siguiente etapa sin purificación adicional.

25. Etapa B - Polímero parcialmente hidrolizado de metacrilato de metilo y sal amónica

Se introduce metacrilato de metilo polimérico (654 g)

- en un matraz de 3 litros provisto de grifo inferior, condensador de reflujo, agitador y termómetro. El oligómero se calienta a 50-55°C y entonces se añade hidróxido potásico acuoso (100 g, 0,83 mol, 8,12 meq/og, 18 equivalentes por ciento).
5. La mezcla emulsionada, de color amarillo pálido se mantiene a 40°C con agitación durante una hora, luego a 60°C durante una hora y entonces a 77-80°C durante 2 horas. La mezcla pasa a un color amarillo claro a 75°C (la titulación revela una conversión del 74%, por la relación de base fuerte a base débil, después del mantenimiento a 60°C, y de 96-97% al final del mantenimiento de dos horas a 77-80°C). La disolución se enfría a 70°C; se carga con más hidróxido potásico (45%, 54,3 gramos, 0,44 moles, 9,0 equivalentes por ciento) y se refluje a 80-83°C durante cinco horas. Se añade tolueno (127 g) y la mezcla de reacción se destila durante un período de 1,5 horas, eliminando unos 150 gramos de destilado a una temperatura de cabezal de 83,5°C. A la disolución restante se le añade, a 60-65°C, tolueno (169 g) y 32% de ácido fosfórico (410 g, 1,35 mol, 102% de carga de base) durante un período de 12-15 minutos. La mezcla blanca y móvil en dos fases se agita durante otros diez minutos y se detiene la agitación. La capa inferior se elimina y se descarta. A la capa restante se le añade agua (220 g) y se aplica un vacío de 225 mm. La mezcla agitada se somete a eliminación azeotrópica de tolueno a 50-55°C durante 1,25 horas a medida que aumentan la presión y las temperaturas del reactor. El agua se devuelve al reactor. Se eliminan un total de 275 gramos de destilado azeotrópico. La temperatura final del reactor es de 102-103°C y la presión final es de una atmósfera. El resto se

enfria y se añade amoníaco (29%, 63 g, 1,08 mol) gota a gota durante un período de 25 minutos. La disolución burbujeante de color amarillo pálido se agita durante otros 15 minutos. Se retiene el producto a 60°C y tiene las siguientes características: contenido de sólidos - (100°/90'): 59,9%; contenido de ácido - 1,63 meq/g, en disolución (aprox., 2,7 meq/g, sobre sólidos; N.A.: 152); Aspecto - aceite viscoso amarillo brillante y transparente a temperatura ambiente y pH (disolución al 10%): 8,2-8,3. - - - - -

5.

10. EJEMPLO 2 - Polímero parcialmente hidrolizado de metacrilato de metilo y sal amónica - Número de ácido 194

Utilizando el aparato y el oligómero neutro de metacrilato de metilo descritos en el Ejemplo 1, se cargan en el recipiente de reacción 1.000 gramos de una disolución al 79,5% en peso en tolueno (795 g de metacrilato de metilo oligomérico M_w aproximadamente 1.050, que contiene 7,70 equivalentes gramo de funcionalidad éster). El aceite se calienta a 60°C con agitación y se carga con 243 g (3,08 moles, 40 eq. % sobre el éster total) de hidróxido sódico acuoso al 50-51% en peso. La mezcla amarilla emulsionada se calienta a 70-75°C y se mantiene hasta que aparece una exotermia a los 30-45 minutos después de alcanzar 70°C. La exotermia suave se mantiene inferior a 83°-85°C con refrigeración por aire. Después de bajar la exotermia (5-10 minutos), la mezcla de reacción amarilla espesada se refluje (84°-87°) durante 3 horas. La titulación revela una conversión de 50-55% después de la exotermia y una conversión de 78-82% después del período sucesivo de 3 horas. La carga se enfria a 75°C, se diluye con 250 g

15.

20.

25.

- de agua y se separa a una presión de una atmósfera durante dos horas, eliminando 275-290 g de destilado y acabando a una temperatura de cabezal de 84°C. La reacción se prosigue a reflujo durante otra 1,5 hora. La titulación revela la deseada conversión del 90% (se consumen 36 de los 40 eq. % de base). La mezcla se carga con 550 g de agua, 100 g de isobutanol (tipo técnico) y 250 g de tolueno y se mantiene a 55-60°C. Por medio de un tubo de inmersión se añaden 234 g (2,31 mol, 75 mol %) de H₂SO₄ durante un período de 20 minutos. Se requiere refrigeración para controlar la temperatura de exotermia de la dilución de ácido por debajo de 60°C (se tiene cuidado en dotar al sistema de la adecuada agitación; sin embargo, la agitación vigorosa debe evitarse dado que origina la emulsificación parcial y la subsiguiente separación lenta). La carga se convierte en una mezcla blanca y móvil de dos fases y se agita durante otros 15 minutos. Se detiene la agitación; las fases se separan y la capa inferior se saca a través del grifo del fondo para proporcionar unos 1.020 g de capa de sal acuosa, dejando una mezcla producto de color blanco-gris pálido de tolueno/isobutanol. A la mezcla bruta de producto se le cargan 450 g de agua y la temperatura del reactor se eleva a 60-65°C a presión reducida para obtener el reflujo. La mayor parte del tolueno y del isobutanol se elimina por azeotropía inversa (devolviendo el agua al reactor). Después de haber eliminado aproximadamente 70% del disolvente y de que la mezcla de reacción ha empezado a espesarse, se hace descender la presión del reactor a una atmósfera. La eliminación del disolvente prosigue hasta que la temperatura del
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- cabezal alcanza 98-99°C y el peso del destilado es de 115-150 g. En este momento, se elimina más destilado (principalmente agua) hasta que el peso del destilado es de 120-130 g. Las condiciones atmosféricas finales de destilación son de
5. 100^o-101^oC en el reactor y de 100^oC en el cabezal. El producto caliente es una goma blanda, blanca, en dos fases. La mezcla se enfría a 85^oC y se trata, gota a gota (preferentemente por adición por debajo de la superficie) con 189 g (3,18 mol, unos 103% de la teoría) de amoníaco al 28%. La mitad
10. del amoníaco acuoso se añade con ligera refrigeración durante 10 minutos, punto en el cual tiene lugar la solubilización y cierto aclaramiento. La disolución se enfría a 60^o-65^oC y el amoníaco restante se carga durante 10 minutos. La disolución de color amarillo pálido, burbujeante, se agita durante otros
15. 15 minutos y entonces se embotella. El producto, una disolución de color amarillo claro, transparente, de olor amoniacal suave, da el siguiente análisis: contenido de sólidos (100^oC/90 min para muestra de 1 g), 58-60%; contenido de carboxilato, 2,07 meq/g; número de ácido, 194; pH 9,2; viscosidad de
20. unos 70.000 cps/25^oC; viscosidad a 50-52%, 8.000 cps. - - -

EJEMPLO 3 - Polímero parcialmente hidrolizado de metacrilato de metilo - Número de ácido 138

- A un polímero de metacrilato de metilo (335 g, 79,4% de sólidos) preparado según el Ejemplo 1, Etapa A, en un matraz de tres litros y tres cuellos, provisto de grifo inferior, condensador de reflujo, agitador y termómetro, bajo atmósfera de nitrógeno, a 60^oC, se le añade hidróxido sódico acuoso (55,7 g, 0,7 mol, 50,8%). La mezcla amarilla emulsio-
- 25.

- nada se calienta a 72°-74°C. Al cabo de 30 minutos, se inicia una lenta exotermia y se deja proseguir hasta que la temperatura máxima alcanza 82°C. Después de bajar la exotermia (aproximadamente 5 minutos) la mezcla de reacción se calienta a reflujo (83°C) durante 1,25 hora. La titulación revela una conversión de unos 90%. El reflujo adicional durante una hora proporciona una conversión del 95%. Al aceite amarillo-anaranjado se le añade agua (137 g) y tolueno (100 g) y la temperatura se mantiene entre 50°-60°C. Se añade entonces
5. ácido sulfúrico (55,4 g, 0,55 mol, 150 eq. %) durante un período de 15 minutos con refrigeración para mantener la temperatura a 60°C o inferior. La mezcla de reacción se convierte en una mezcla blanca y móvil de dos fases y se agita durante otros 10 minutos. Después de detenido el agitador, las fases
10. se separan y, después de 20 minutos, se saca la capa inferior. A la capa restante de tolueno que contiene el producto se le añade isobutanol (14 g) y tolueno (56 g). El disolvente se elimina bajo presión reducida para proporcionar una disolución seca de tolueno/isobutanol a 68% de sólidos. El producto tiene un número de ácido de 138 y una viscosidad de unos 75.000 cps.
15. -----
- 20.

EJEMPLO 4 - Polímero parcialmente hidrolizado de metacrilato de metilo - Número de ácido 138

25. Se añade metacrilato de metilo polimérico (1.000 g, 79,4% de sólidos) preparado según el Ejemplo 1, Etapa A, a un matraz de tres litros y tres cuellos, provisto de grifo inferior, condensador de reflujo, agitador y termómetro. El polímero se calienta a 60°C, momento en el cual se añade hidróxi

- do sódico acuoso (167 g, 50,8%, 2,12 moles). Al cabo de 20 minutos, la mezcla de reacción sufre exotermia y se deja que la temperatura alcance 82°C. Después de bajar la exotermia, la mezcla de reacción se calienta a reflujo (84°C) durante
5. 1,5 horas. La mezcla de reacción se enfría a 30°C, se diluye con agua (250 g) y se separa a una atmósfera durante 1,25 horas para eliminar 271 g de destilado. Al residuo se le añade agua (411 g) y tolueno (300 g) y se calienta a 50^o-60^oC. Se añade ácido sulfúrico (166 g, 97%) durante un período de 15
10. minutos con refrigeración para mantener la temperatura inferior a 60°C. La mezcla de reacción se convierte en una mezcla blanca y móvil en dos fases. La agitación se prosigue durante otros 10 minutos. Después de detener la agitación, las fases se separan y después de 10 minutos se elimina la capa inferior. A la disolución restante de tolueno se le añade agua
15. (600 g) y la mezcla se calienta a reflujo para eliminar azeotrópicamente el tolueno. Después de la destilación, la mezcla de reacción se enfría a 85°C y se trata gota a gota con amoníaco acuoso (135 g, 2,26 moles, 28%). Después de añadidos
20. los 2/3 del amoníaco tiene lugar la solubilización. La disolución se enfría a 60^o-65^oC y el amoníaco restante se añade durante un período de 7 minutos. Después de 15 minutos de agitación adicional, la mezcla de reacción se diluye con 65 g
25. adicionales de agua para proporcionar una disolución de color amarillo claro y transparente que tiene las siguientes características: contenido de sólidos 51%; carboxilato 1,26 meq/g; número de ácido 138; pH 9,2 y viscosidad, a 25°C, 34.000 cps. - - - - -

EJEMPLO 5 - Formulación

	1. Emulsión - 21,5 MMA/3,5 MAA/25 BA/30 St/20 AN ---	72,5
	2. Agente de igualación (15% de sólidos) -----	16,5
	3. Emulsión de cera (Epolene E10, 15% de sólidos) --	11,0
5.	4. Monometiléter de dietilenglicol -----	1,0
	5. Etilenglicol -----	1,0
	6. Fosfato de tributoxiétilo -----	0,4
	7. Surfactante (1%) -----	0,4

Se ajusta el pH a 9,0 con 28% de NH_4OH - - - - -

10. Los componentes 1, 2 y 3 se mezclan y se agitan durante 15 minutos. Se añaden entonces los componentes 4, 5, 6 y 7 y la mezcla se ajusta a pH 9,0 con hidróxido amónico (28%). El pulimento se deja reposar durante la noche del ensayo. - -

15. Empleando los distintos agentes de igualación preparados y utilizados según esta invención en las formulaciones anteriores y en las siguientes se preparan varios acabados de pulimento de suelos superiores a los pulimentos de suelos preparados con la misma formulación utilizando agentes de igualación conocidos. Las siguientes Tablas I, II, III y IV dan los resultados obtenidos con los ensayos de varios acabados de suelos. - - - - -

20. Los ensayos muestran que los pulimentos que contienen una o varias sales de los oligómeros de metacrilato parcialmente hidrolizados como coadyuvantes de igualación combinan las mejores características de las clases comerciales de las resinas de la técnica anterior, incluyendo el brillo y la igualación del tipo colofonia, con la duración (resistencia al desgaste) de la resina de tipo SMA, todo ello con mejor color que cualquiera de ambas clases de productos. - - - - -

TABLA I

<u>Agente de igualación</u>	<u>Ninguno</u>	<u>Control¹</u>	<u>Control²</u>	<u>Oligómeros de MMA parcialmente hidrolizados</u>						
Peso molecular medio aproximado	-	700	1900	700	1050	1050	1600	1600	1600	1600
Número de ácido aproximado	-	180	220	190	150	200	100	130	90	90
Color del pulimento ³	1	3	2	1	1	1	1	1	1	1
Igualación	Mala	Muy buena	Media	Media	Exce-lente	Buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena
Brillo	Bueno	Muy bueno	Bueno	Bueno	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno	Bueno	Bueno
Capacidad de darse en varias capas	-	Buena	Buena	Buena	Muy buena	Exce-lente	Buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena
Resistencia al desgaste	-	Buena	Muy buena	Media	Buena	Muy buena	Buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena

¹Un aducto comercialmente disponible de colofonia/anhídrido maleico condensado con polioles, suministrado por Shanco Plastics, Tonawanda, New York.

²Una resina parcialmente esterificada de estireno/anhídrido maleico suministrada por Arco Chemical Co.

³El color del pulimento se valoró como sigue: 1=ningún color; 2=amarillo; 3=canela y 4=marrón.

EJEMPLO 6 - Formulación para un pulimento de suelo resistente a los detergentes y reticulado con zinc

	1. 28BA/52MMA/12St/8MAA (15% de sólidos) -----	75
	2. Agente de igualación (15% sólidos) -----	10
5.	3. Emulsión de cera (15% de sólidos) -----	15
	4. Monometiléter de dietilenglicol -----	4
	5. Fosfato de tributoxietilo -----	1
	6. Surfactante (1%) -----	0,6
	7. Agente desespumante -----	0,0125

10. ¹Una emulsión inoxidada de polietileno de baja densidad suministrada por Cosden Oil and Chemical Co.

TABLA II

<u>Agente de igualación</u>	<u>Control¹</u>	<u>Control²</u>	<u>Oligómeros de MMA parcialmente hidrolizados</u>			
Peso molecular aproximado	700	1900	1050	1050	1600	2000
Número de ácido aproximado	200	220	150	200	130	90
Color del pulimento ³	3	2	1	1	1	1
Igualación	Excelente	Media	Excelente	Excelente	Buena	Buena
Capacidad de darse en varias capas	Excelente	Buena	Excelente	Muy buena	Excelente	Excelente
Resistencia a los detergentes	Excelente	Muy buena	Excelente	Muy buena	Excelente	Excelente
Resistencia al desgaste	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente

¹Un aducto comercialmente disponible de colofonia/anhídrido maleico condensado con polioles, suministrado por Hooker Chemical Co., Tonawanda, New York.

²Una resina parcialmente esterificada de estireno/anhídrido maleico suministrada por Arco Chemical Co.

³Código del color del pulimento: 1=ninguno; 2=amarillo; 3=canela y 4=marrón.

EJEMPLO 7 - Formulación basada en polímero reticulado con zinc y resistente a los detergentes

	1. Ubatol ^R DW 855 (15% de sólidos) ¹ -----	75
	2. Agente de igualación (15% de sólidos) -----	10
5.	3. Emulsión de cera (15% de sólidos) ² -----	15
	4. Monoetiléter de dietilenglicol -----	1,5
	5. Etilenglicol -----	1,5
	6. Fosfato de tributoxietilo ¹ -----	0,8
	7. 2-pirrolidona -----	0,4
10.	8. Surfactante (1%) -----	0,6

¹Ubatol DW 855 es una emulsión polimérica de pulimento de sue los reticulada con zinc y resistente a los detergentes suministrada por Staley Chemical Co., Kearney, N.J.

15. ²Una emulsión de polietileno de peso molecular inferior suministrada por Allied Chemical Co., Morristown, N.J.

TABLA III

<u>Agente de igualación</u>	<u>Control¹</u>	<u>Oligómeros de MMA parcialmente hidrolizados</u>			
Peso molecular aproximado	700	1050	1050	1600	2000
Número de ácido aproximado	200	150	200	130	90
Color del pulimento ²	3	1	1	1	1
Igualación	Muy buena	Exce-lente	Muy buena	Muy buena	Muy buena
Capacidad de darse en varias capas	Excelente	Exce-lente	Muy buena	Exce-lente	Exce-lente
Resistencia a los detergentes	Excelente	Exce-lente	Muy buena	Exce-lente	Exce-lente
Resistencia al desgaste	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena

¹Un aducto disponible comercialmente de colofonia/anhidrido maleico condensado con polioles, suministrado por Hooker Chemical Co., Tonawanda, New York.

20. ²Código del color del pulimento: 1=ninguno; 2=amarillo; 3=ca-
nela y 4=marrón.

EJEMPLO 8 - Formulación basada en un polímero reticulado con zinc y resistente a los detergentes

	1. Emulsión polimérica (15% de sólidos) ¹ -----	72
	2. Agente de igualación (15% de sólidos) -----	10
5.	3. Emulsión de cera A (15% de sólidos) ² -----	10
	4. Emulsión de cera B (15% de sólidos) ² -----	8
	5. Monoetiléter de etilenglicol -----	1,5
	6. Etilenglicol -----	1,5
	7. Fosfato de tributoxietilo -----	0,5
10.	8. Ftalato de dibutilo -----	0,3
	9. Surfactante (1%) -----	0,5

¹Una emulsión polimérica de pulimento de suelos reticulada con zinc y resistente a los detergentes suministrada por Morton Chemical Co.

15. ²La emulsión A de cera y la emulsión B de cera son emulsiones de polietileno de bajo peso molecular suministradas por Allied Chemical Co., Morristown, N.J.

TABLA IV

<u>Agente de igualación</u>	<u>Control</u> ¹	<u>Oligómeros de MMA parcialmente hidrolizados</u>			
Peso molecular aproximado	1900	1050	1050	1600	2000
Número de ácido aproximado	220	150	200	130	90
Color	2	1	1	1	1
Igualación	Buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena
Capacidad de darse en varias capas	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena
Resistencia a los detergentes	Excelente	Excelente	Muy buena	Excelente	Excelente
Resistencia al desgaste	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena

¹Una resina parcialmente esterificada de estireno/anhídrido maleico suministrada por Arco Chemical Co.

III

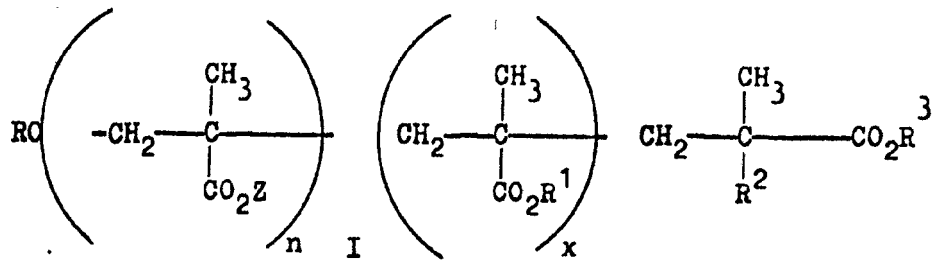
N O T A

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

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

5. 1.- Mejoras en un método relativo a composiciones acuosas de pulimento, que contienen polímero formador de película de alto peso molecular, caracterizadas por proveer en dicha composición, como coadyuvante de igualación, por lo me
 10. nos una sal de polímero de éster metacrílico parcialmente hidrolizado, teniendo dicho polímero un contenido de carboxi de por lo menos 2,37 y una longitud media de cadena de 6 a 20 unidades monoméricas. - - - - -

15. 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la sal de polímero tiene la siguiente fórmula general: - - - - -



en la cual RO es un residuo de un alcohol de regulación de cadena; $-\text{CO}_2\text{R}^1$ es la porción éster del éster monomérico de ácido metacrílico; n es un entero y es igual a 1 ó más; R^2 es hidrógeno; R^3 es R, R^1 ó Z; x es un entero de 1 a 45 y Z

III

es un catión derivado de un metal alcalino, amoníaco o una amina terciaria. - - - - -

5. 3.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque R^1 es uno o más de los siguientes: alquilo con C_1-C_{24} ; alqueno con C_2-C_4 ; aminoalquilo con C_1-C_8 ; aminoalquilo con C_1-C_8 substituido con uno o más grupos alquilo con C_1-C_4 ; alquilo con C_1-C_8 substituido con un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros; aliloxialquilo con C_2-C_{12} ; alcoxialquilo con C_2-C_{12} ; ariloxialquilo con C_7-C_{12} y aralquilo que tiene hasta 10 átomos de carbono. - - - - -
- 10.

4.- Mejoras según la reivindicación 2 ó 3, caracterizadas porque n es 1, 2, 3 ó 4. - - - - -

15. 5.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el polímero tiene un número de ácido de 90 a 200 y un peso molecular medio en peso (\bar{M}_w) de 700 a 2.000. - - - - -

6.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el polímero tiene un peso molecular medio en peso de 900 a 1.400. - - - - -

20. 7.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque el número de ácido es de 120 a 160 y el peso molecular medio en peso (\bar{M}_w) es de 900 a 1.200. - - - - -

8.- Mejoras según cualquiera de las reivindicacio-

III

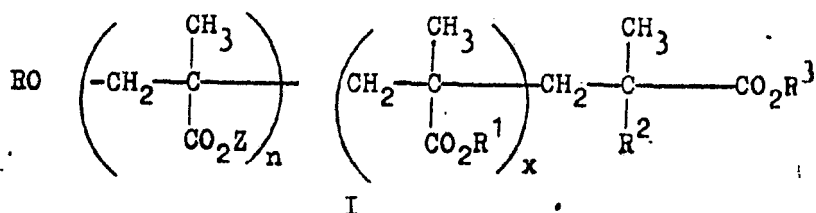
nes anteriores, caracterizadas porque el contenido de carboxi del polímero es de aproximadamente 3. - - - - -

5. 9.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el coadyuvante de igualación se provee de modo que se halle presente en la formulación total de pulimento en una cantidad de 1 a 50% en peso.-

10. 10.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el coadyuvante de igualación se provee de modo que se halle presente en la formulación total de pulimento en una cantidad de 5 a 20% en peso. - - - - -

15. 11.- Mejoras del tipo general enunciado en la reivindicación 1, para preparar una composición acuosa de pulimento, caracterizadas por incluir la etapa de mezclar un polímero formador de película de alto peso molecular con, como coadyuvante de igualación, por lo menos una sal de polímero de éster metacrílico parcialmente hidrolizado, teniendo dicho polímero un contenido de carboxi de por lo menos 2,37 y una longitud media de cadena de 6 a 20 unidades monoméricas.

20. 12.- Mejoras según la reivindicación 11, caracterizadas porque la sal de polímero tiene la siguiente fórmula general: - - - - -



III

en la cual RO es un residuo de un alcohol de regulación de ca-
dena; CO_2R^1 es la porción éster del éster monomérico de áci-
do metacrílico; n es un entero y es igual a 1 ó más; R^2 es
hidrógeno; R^3 es R, R^1 ó Z; x es un entero de 1 a 45 y Z es
5. un catión derivado de un metal alcalino, amoníaco o una ami-
na terciaria. - - - - -

13.- Mejoras según la reivindicación 12, caracteri-
zadas porque R^1 es uno o más de los siguientes: alquilo con
 $\text{C}_1\text{-C}_{24}$; alquenilo con $\text{C}_2\text{-C}_4$; aminoalquilo con $\text{C}_1\text{-C}_8$; aminoal-
10. quilo con $\text{C}_1\text{-C}_8$ substituido con uno o más grupos alquilo con
 $\text{C}_1\text{-C}_4$; alquilo con $\text{C}_1\text{-C}_8$ substituido con un anillo heterocí-
clico de 5 ó 6 miembros; aliloxialquilo con $\text{C}_2\text{-C}_{12}$; alcoxial-
quilo con $\text{C}_2\text{-C}_{12}$; ariloxialquilo con $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ y aralquilo que
tiene hasta 10 átomos de carbono. - - - - -

15. 14.- Mejoras según la reivindicación 12 ó 13, ca-
racterizadas porque n es 1, 2, 3 ó 4. - - - - -

15.- Mejoras según cualquiera de las reivindicacio-
nes 11 a 14, caracterizadas porque el polímero tiene un núme-
ro de ácido de 90 a 200 y un peso molecular medio en peso de
20. 700 a 2.000. - - - - -

16.- Mejoras según cualquiera de las reivindicacio-
nes 11 a 15, caracterizadas porque el polímero tiene un peso
molecular medio en peso de 900 a 1.400. - - - - -

17.- Mejoras según cualquiera de las reivindicacio-
25. nes 11 a 14, caracterizadas porque el número de ácido es de

III

120 a 160 y el peso molecular medio en peso es de 900 a 1.200.

18.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, caracterizadas porque el contenido de carboxi del polímero es de paroximadamente 3. - - - - -

5. 19.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 18, caracterizadas porque el coadyuvante de igualación se provee de modo que se halle presente en la formulación total de pulimento en una cantidad de 1 a 50% en peso.

10. 20.-Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 18, caracterizadas porque el coadyuvante de igualación se provee de modo que se halle presente en la formulación total de pulimento en una cantidad de 5 a 20% en peso.

15. 21.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 20, especialmente para preparar una composición acusa de pulimento de suelos, caracterizadas por formar una mezcla de 10 a 100 partes en peso de emulsión de polímero; de 0 a 90 partes en peso de cera; de 0,5 a 20 por ciento (basado en el peso de emulsión de polímeros, de cera y de coadyuvante de igualación) de uno o más agentes humectantes, emulsionantes, plastificantes y/o dispersantes; de 0 a 50 por ciento en peso de un compuesto de metal polivalente (basado en el peso de la emulsión de polímero) y de 1 a 50 por ciento, en peso de la formulación total, de agente de igualación que comprende sal de polímero de éster metacrílico parcialmente hidrolizado, teniendo dicho polímero un contenido de carboxi

20.

25.

III

de por lo menos 2,37 y una longitud media de cadena de 6 a 20 unidades monoméricas. - - - - -

5. 22.- Mejoras según la reivindicación 21, caracterizadas porque el agente humectante es no iónico y comprende uno o más alquifenoles modificados con óxido de etileno y/o alcoholes grasos superiores modificados con óxido de etileno. - - - - -

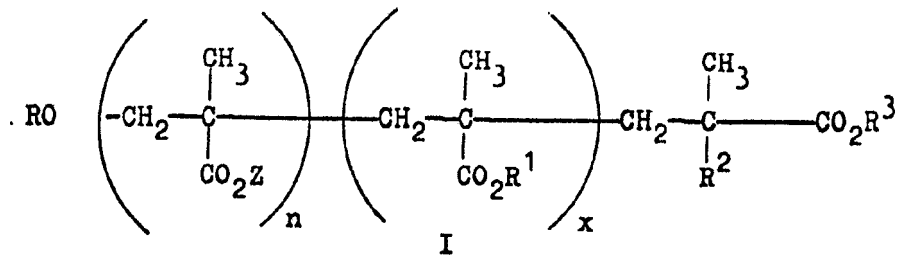
10. 23.- Mejoras según la reivindicación 21, caracterizadas porque el agente humectante comprende terc-octilfenol modificado por de 1 a 40 unidades de óxido de etileno. - - -

15. 24.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 23, caracterizadas porque la composición comprende, como coadyuvante de igualación, por lo menos una sal de polímero de éster metacrílico parcialmente hidrolizado, teniendo dicho polímero un contenido de carboxi de por lo menos 2,37 y una longitud media de cadena de 6 a 20 unidades monoméricas, y de 1 a 50% en peso de agente humectante que es no iónico y que comprende uno o más de los siguientes: alquifenoles modificados con óxido de etileno, alcoholes grasos modificados con óxido de etileno, mercaptanos de cadena larga modificados con óxido de etileno, ácidos grasos modificados con óxido de etileno y/o aminas modificadas con óxido de etileno. - - - - -

25. 25.- Mejoras según la reivindicación 24, caracterizadas porque la sal de polímero tiene la siguiente fórmula

III

general: -----



5. en la cual RO es un residuo de un alcohol de regulación de cadena; $-\text{CO}_2\text{R}^1$ es la porción éster del éster monomérico de ácido metacrílico; n es un entero y es igual a 1 ó más; R^2 es hidrógeno; R^3 es R, R^1 ó Z; x es un entero de 1 a 45 y Z es un catión derivado de un metal alcalino, amoníaco o una amina terciaria. -----

10. 26.- Mejoras según la reivindicación 24 ó 25, caracterizadas porque el agente humectante es de 10 a 25% en peso de un terc-octilfenol modificado por 5 unidades de óxido de etileno. -----

15. 27.- Mejoras del tipo general enunciado en la reivindicación 1, para recubrir o pulir un substrato, caracterizadas por aplicar al substrato una composición preparada según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 26. -----

28.- "MEJORAS EN UN METODO RELATIVO A COMPOSICIONES ACUOSAS DE PULIMENTO". -----

Todo ello conforme se describe y reivindica en la

III

presente memoria que consta de treinta hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 3 MAYO 1975
P.A. M. CURELL SUÑOL

