

nº 437.421

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

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

OCHE AND HAN COMPANY

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

"MEJORAS EN UN METODO RELATIVO A UNA COM-  
POSICION DE RECUBRIMIENTO E INVESTIGACION"

=====

Inventores: Sheldon Noah Lewis, David Richard  
Schman y Richard Allen Hoggard

-5 ABR. 1977.

CONCEDIDA

POOR  
QUALITY

Invent. Cl. <u>C 09 D</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación y uso de composiciones acuosas de recubrimiento o de impregnación que contiene por lo menos una sal de polímero de éster metacrílico de bajo peso molecular parcialmente hidrolizado.

5. Las composiciones no contienen polímero formador de película de alto peso molecular pero sin embargo pueden utilizarse para proporcionar acabados autorredispersables límpidos o transparentes en agua, de alto brillo, particularmente pulimentos acuosos para suelos. - - - - -

10.

Con los pulimentos convencionales para suelos cada nueva aplicación tiende a acumularse sobre la precedente y finalmente se necesita una laboriosa operación de extracción para proporcionar una superficie uniformemente límpida.

15. Sin embargo, las películas de pulimento proporcionadas por las composiciones preparadas y utilizadas según la invención pueden ser autodispersables de modo que durante la aplicación subsiguiente del mismo pulimento se disuelve una película previa y se elimina la suciedad absorbida, dejando una

20. película que al secarse tiene un espesor comparable al de la película original. Así, pueden realizarse en una sola etapa las tres etapas independientes normalmente realizadas en la limpieza del suelo (limpiado, extracción de capas an-

teriores de pulimento y reaplicación de pulimento). - - - -

- Se ha hallado que los polímeros de peso molecular relativamente bajo que tienen solubilidad en los álcalis, tales como los aductos ácidos de colofonia y el estireno/an
5. hídrido maleico, imparten buenas propiedades de igualación y de fluencia a los pulimentos que contienen polímero formador de película de alto peso molecular. Pero los pulimentos que contienen estos polímeros de bajo peso molecular en ausencia de polímero formador de película de alto peso molecular no son satisfactorios, teniendo por ejemplo una resistencia al agua inaceptablemente baja, poca capacidad de ser aplicados en varias capas y malas propiedades de resistencia al desgaste, mal color inicial y/o mala estabilidad del color. Aunque la presencia de tales pulimentos con bajos niveles de iones de metales polivalentes (por ejemplo  $Zn^{++}$ ) pueden aliviar estas deficiencias, el brillo de la capa seca de pulimento tiende a resultar perjudicado. - - - - -
- 10.
- 15.

- Los inventores han hallado ahora que pueden proveerse composiciones satisfactorias de acabado que no contienen polímero formador de película de alto peso molecular pero que contienen por lo menos una sal de polímero de éster metacrilato parcialmente hidrolizado, de bajo peso molecular, es decir oligomérico. - - - - -
- 20.

- Según la invención se provee una composición de recubrimiento o impregnación libre de polímero formador de película de alto peso molecular que comprende por lo menos
- 25.

una sal carboxilato de oligómero de éster metacrílico par-  
cialmente hidrolizado, teniendo dicho oligómero un conteni-  
do de carboxi de por lo menos 3 por cadena media y una lon-  
gitud media de cadena de 6 a 25 unidades monoméricas. - - -

5. Los ácidos tris-, tetra- y superiores preparados  
por hidrólisis de los polímeros de ésteres metacrílicos han  
sido descritos anteriormente en la solicitud U.S. 371.921.-

10. Además, los inventores han hallado que algunas sa-  
les de los polímeros de metacrilato que contienen carboxi  
tris-, tetra- y superiores que caen dentro de gamas especí-  
ficas de peso molecular y de número de ácido pueden dar con-  
posiciones preferidas de pulimento. El número de ácido, que  
es el número de miligramos de hidróxido potásico requeridos  
para neutralizar los constituyentes ácidos de un gramo de  
15. material, es para estos oligómeros preferidos de 75 a 200,  
siendo el número de ácido más preferido de 100 a 160. El pe-  
so molecular medio en peso preferido ( $M_w$ ) del oligómero es  
de 1300 a 2500 y, más preferentemente, de 1500 a 2000 y,  
más preferentemente aún, de 1400 a 1750. - - - - -

20. Un contenido preferido de carboxi de los oligóme-  
ros es cuatro. - - - - -

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

25. (A) Sal de oligómero-partes en peso ----- 25-100  
preferentemente 25-90

- (B) Cera - partes en peso ----- 0-25
- (C) Resina soluble en álcali - partes en peso ----- 0-50
- 5. (D) Agentes humectantes, emulsionantes, plastificantes y/o coalescentes ----- 0,1-50% en peso de A, B y C
- (E) Compuesto de metal polivalente ----- 0-5% en peso de A
- 10. (F) Agua para constituir un total de sólidos de ----- 5-45%

El total de A, B y C debe ser 100. - - - - -

15. La sal de oligómero se emplea en general a 50-100% y, preferentemente, 75-100% de la formulación total no acuosa, es decir de los sólidos totales de oligómero, cera y resina soluble en álcali. - - - - -

Los agentes humectantes, plastificantes, emulsionantes y/o dispersantes adecuados que pueden utilizarse en la formulación de pulimento son bien conocidos en la técnica y se revelan, por ejemplo, en la patente U.S. 3.467.610.

20. El compuesto de metal polivalente, cuando se utiliza en la formulación de pulimento, puede ser un complejo compuesto metálico o un quelato metálico. Los iones de metal polivalente pueden ser, por ejemplo, los de berilio, cadmio, cobre, calcio, magnesio, zinc, circonio, bario, estroncio, aluminio, bismuto, antimonio, plomo, cobalto, hierro, níquel o cualquier otro metal polivalente que pueda añadirse a la composición por medio de un óxido, hidróxido o sal básica, ácida o neutra que tenga una apreciable solu-

25.

- bilidad en agua, por ejemplo por lo menos 1% en peso. La elección del metal polivalente y del anión con el que está asociado en el complejo compuesto o quelato viene determinada por la solubilidad del complejo de metal resultante a
5. fin de asegurar una adecuada claridad del pulimento formulado final. El zinc y el cadmio son los iones de metales polivalentes preferidos. Los complejos de amoníaco y de aminas (especialmente las aminas coordinadas con  $NH_3$ ) de estos metales son particularmente útiles. Las aminas capaces de com
10. plexar incluyen la morfolina, la monoetanolamina, el dietil aminoetanol y la etilendiamina. También pueden emplearse los complejos (sales) de metales polivalentes de ácidos orgánicos que son capaces de solubilización a un pH alcalino. Los aniones ácidos adecuados son, por ejemplo, acetato, glu
15. tamato, formato, carbonato, salicilato, glicolato, octeato, benzoato, gluconato, oxalato y lactato. Pueden también emplearse los quelatos de metales polivalentes en los cuales el grupo coordinador es un aminoácido bidentado, como glicina o alanina. El compuesto de metal polivalente debe ser ca
20. paz de disociarse para formar iones de metales polivalentes, de modo que el metal quede disponible para reticular los grupos carboxilo libres en el oligómero. - - - - -

Los compuestos, complejos y quelatos de metal polivalente preferidos incluyen acetato de zinc, acetato de

25. cadmio, glicinato de zinc, glicinato de cadmio, carbonato de zinc, carbonato de cadmio, benzoato de zinc, salicilato de zinc, glicolato de zinc y glicolato de cadmio. Aunque el compuesto de metal polivalente puede añadirse a la composi-

- ción de pulimento en forma seca, tal como polvo, se prefiere solubilizar primero el compuesto de metal polivalente utilizando un grupo coordinador fugitivo tal como amoníaco. Para los fines de esta invención, se considera que un grupo coordinador es fugitivo (o inestable) si por lo menos una porción del grupo coordinador tiende a volatilizarse bajo las condiciones normales de formación de la película. Dado que el amoníaco puede complejarse con el compuesto de metal polivalente, un compuesto tal como el glicinato de zinc o el carbonato de zinc, cuando se solubiliza en disolución acuosa diluida de amoníaco, puede denominarse aminoglicinato de zinc o carbonato amónico de zinc. - - - - -
- 5.
- 10.

El compuesto de metal polivalente, cuando se utiliza, puede emplearse en una cantidad tal que la relación de metal polivalente respecto a los grupos de ácido carboxílico disponibles de la sal de oligómero varíe de 0,05 a 0,5 y, preferentemente, de 0,2 a 0,3. Por ejemplo, es estequiométrica una relación de 0,5:1 de  $Zn^{++}$  a grupos  $-COOH$  ó  $-COONH_4$ . - - - - -

15.

20. En las composiciones preparadas y utilizadas según la invención, las proporciones relativas del oligómero a la cera pueden ser de 100:0 a 75:25 en peso. La variación de estas proporciones da características distintas de bruñido al pulimento. La cantidad de agente o agentes emulsionantes y/o dispersantes, cuando se utilizan en el pulimento acuoso, puede ser de 1 a 50%, por ejemplo, 0,1 a 30% y, preferentemente, de 10 a 25% y, más preferentemente, de 1 a 20%.
- 25.

de los pesos combinados del oligómero, la cera y la resina soluble en álcalis (cuando se halla presente). La concentración del pulimento acuoso puede ser de 5 a 25% de sólidos, preferentemente de 10 a 20% en peso de sólidos. - - - - -

5. La composición, cuando se formula como un pulimento, tiene preferentemente un pH de 7,0 a 10,0. Preferentemente, para un pulimento autorredispersable, el pH es de 9,0 a 10,0. Pueden introducirse agentes alcalinos o tamponantes, tales como bórax, hidróxido sódico, amoníaco o aminas, tales como dimetilamina, trietilamina, morfolina o trietanolamina, para ajustar el pH al valor deseado. - - -
- 10.

Para una composición no bruffible y autopulida, la cera puede constituir hasta 25 partes en peso y, preferentemente, hasta 15 partes en peso en 100 partes de polímero más cera y resina soluble en álcalis (cuando se halla presente) según la anterior tabla. Pueden prepararse satisfactorias formulaciones de pulimento para suelos, no bruffibles, sin la inclusión de cera. - - - - -

15.

20. Si se utiliza cera y se dispersa por separado, pueden utilizarse agentes dispersantes comunes, pero las sales de amina de jabón, tales como oleato o estearato de etanolamina, son muy útiles. Pueden utilizarse molinos de homogenización adecuados para fomentar la formación de la dispersión. - - - - -

25. Las ceras adecuadas incluyen ceras de origen vege

- tal, animal, sintético y/o mineral o mezclas de las mismas, por ejemplo carnauba, candelilla, cera de Fischer-Tropsch, cera microcristalina, lanolina, manteca de cacao, semilla de algodón, estearina, cera del Japón, de arrayán, de mirto, de macis, de semilla de palma, cera de abejas, de esperma, cera china, sebo de carnero, emulsiones de polietileno oxidado, polipropileno, copolímeros de etileno y ésteres acrílicos, ceras obtenidas por la hidrogenación de aceite de coco o de aceites de soja y ceras minerales, tales como parafina, ceresina, cera de liguito y ozoquerita. Debe tenerse cuidado en la selección de la cera si se desea la claridad en el agua. - - - - -
- 5.
- 10.

Si se desea, el 50 por ciento en peso de la cera puede substituirse por resinas o gomas solubles en cera.

15. Son también adecuados otros materiales naturales o sintéticos, tales como resinas fenólicas de terpeno, Congo tratado térmicamente (run), colofonia de madera y cera de petróleo oxidada. - - - - -

20. Las composiciones pueden adaptarse para formar recubrimientos brillantes incoloros. Sin embargo, si se desea, puede obtenerse color por introducción de tintes solubles en agua o solubles en aceite en proporciones adecuadas. Los tintes adecuados incluyen los azules de hierro, los azules de ftalocianina y los verdes y castaños orgánicos. La cantidad de tinte puede variar ampliamente, según el efecto deseado. - - - - -
- 25.

Para un brillo óptimo y para una resistencia al agua y al desgaste óptimos, la formulación final de pulido contiene preferentemente suficiente agente humectante y/o disolvente plastificante de película coalescente para asegurar continuidad uniforme de la película, resistencia de la película y adhesión al sustrato. Pueden utilizarse de 0,5 a 30% en peso de estos disolventes, basado en el peso de oligómero, cera, resinas solubles en cera y solubles en álcali, cuando están presentes. - - - - -

5.

10.

Estos disolventes pueden facilitar la formación de película y, dado que no es siempre necesario impartir flexibilidad al acabado oligomérico cuando es inherentemente resistente y flexible, se prefiere un plastificante fugitivo o semifugitivo en vez de un plastificante permanente, aunque los plastificantes permanentes pueden utilizarse sin la producción de películas que tengan mala resistencia al agua y al desgaste. Los plastificantes pueden facilitar la obtención de claridad y de mejor brillo. Ciertos plastificantes, tales como el tributoxiethylfosfato, sirven también

15.

20.

como agentes de igualación. También pueden utilizarse las mezclas de plastificantes fugitivos y permanentes. Ciertos surfactantes de fluorocarbono actúan también como agentes de igualación y estos materiales se describen en la patente U.S. 2.937.098. - - - - -

25.

Los ejemplos de plastificantes o coalescentes fugitivos incluyen el monobutil-, monocetil-, monometil- u otros monocalquiléteros de dietilenglicol o de dipropilengli

- col, isoformna, alcohol bencílico, dietilenglicol, butilce  
llosolve y 3-metoxibutan-1-ol. Estos materiales pueden des-  
cribirse como alcoholes monohídricos y polihídricos de alto  
punto de ebullición (unos 150°-200°) y monoésteres y diéte-  
res alquílicos inferiores (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) de glicoles y diglicoles,  
5. solubles en agua. Cuando se prepara el polímero por polime-  
rización en disolución, como se describe posteriormente, es-  
tos disolventes oxigenados pueden servir de plastificante  
fugitivo en la composición de pulimento del suelo, es decir  
10. que la disolución polimérica puede simplemente diluirse con  
agua amoniacal hasta el contenido deseado de sólidos. Estos  
plastificantes fugitivos son conocidos. - - - - -

- Los ejemplos de los plastificantes substancialmen-  
te permanentes que son adecuados para utilizar en pequeñas  
cantidades incluyen ftalato de bencilbutilo, ftalato de di-  
15. butilo, ftalato de dimetilo, fosfato de trifenilo, ftalato  
de 2-etilhexilbencilo, ftalato de butilciclohexilo, ácido  
benzoico y ésteres de ácidos grasos de aceites mezclados de  
pentaeritritol, poli(propilenoadipato)dibenzato, dibenzato  
20. de dietilenglicol, caprolactama, tetrabutiltiodisuccinato,  
glicolato de butilftalilbutilo, citrato de acetiltributilo,  
sebacato de dibencilo, fosfato de tricresilo, toluenotiloul  
fonamida, el éster de di-2-etilhexilo de diftalato de hexa-  
metilenglicol, ftalato de di(metilciclohexilo), fosfato de  
25. tributoxiétilo y fosfato de tributilo. El plastificante y  
su cantidad deben elegirse para que sean compatibles, para  
que tengan un comportamiento óptimo y para que proporcionen  
claridad al pulimento. - - - - -

Además de contener el oligómero, el agente o los agentes coalescentes, humectantes y/o emulsionantes, especialmente la cera, el complejo de metal, la resina soluble en cera y el tinte, la composición preparada y utilizada según la presente invención puede también contener resinas solubles en álcali en una cantidad de 0% a 50% del peso total del oligómero, cera, resina soluble en cera y resina soluble en álcali. De manera general, las resinas solubles en álcali adecuadas son las que tienen un número de ácido de 100 a 300 y un peso molecular medio numérico de 500 a 10.000, preferentemente de 800 a 2.000. - - - - -

Los ejemplos de las resinas solubles en álcali incluyen polímeros de peso molecular inferior de ésteres metacrílicos, por ejemplo los revelados en la solicitud norteamericana 467.353. Cuando el oligómero de la formulación tiene un peso molecular medio que cae en la porción superior de la gama permitida puede incluirse, si se desea, oligómero de peso molecular inferior en la formulación de modo que sirva de resina soluble en álcali en tanto la cantidad total de oligómero permanezca dentro de la gama permitida. Otros ejemplos incluyen copolímeros oligoméricos de estireno y viniltolueno con por lo menos un ácido o anhídrido alfa,beta-monocetilénicamente insaturado, tal como resinas de estireno-anhídrido maleico, productos de reacción de colofonia-anhídrido maleico, esterificados con alcoholes polihídricos, y alquidos solubles en álcali que son usualmente poliésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos con alcoholes polihídricos alifáticos que pueden modificarse con ácidos

- grasos con  $C_8-C_{18}$  y glicerolésteres de ácidos grasos con  $C_8-C_{18}$ . Los ejemplos de los ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen los ácidos maleico, fumárico, adípico y sebáico y sus anhídridos. Los alcoholes polihídricos adecuados pueden ser glicerol, pentaeritritol, trimetiloletano y glicoles que tengan de 2 a 8 átomos de carbono, tales como dietilenglicol y trietilenglicol. Otras resinas solubles en álcalis tales como goma de Manila, goma laca, copolímeros de acrilato de alquilo-goma laca que contengan bastante laca para ser solubles en álcalis (por ejemplo, los revelados en la patente U.S. 3.061.564, especialmente en el Ejemplo 4) goma de Loba, copolímeros de estireno-ácido acrílico o de estireno-ácido metacrílico que contengan, por ejemplo, 50% en peso de cada monómero y anhídrido maleico copolimerizado con una cantidad equimolar de diisobutileno. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

La concentración de la dispersión acuosa es usualmente, por conveniencias de aplicación, de 5 a 45% en peso de sólidos, preferentemente de 10 a 25% en peso de sólidos.

- Las composiciones pueden utilizarse para impregnar textiles, cuero, papel u otros materiales porosos o fibrosos. Pueden también aplicarse como recubrimientos a láminas de plástico, tales como celofana, polietileno, fórmica, tereftalato de polietileno y saran; metales, tales como acero, aluminio, cobre, latón, bronce, estaño, cromo y hierro forjado y también a madera, piedra, mampostería, ladrillos, losas o tejas cerámicas, vidrio, bloques o placas de fibrocemento, terrazo y superficies de cemento y de hormigón, ta
- 20.
- 25.

les como suelos. Las composiciones son especialmente útiles en el pulido de suelos, por ejemplo los de madera, linóleo, placas de caucho y plástico, asfalto, vinilo o vinilo-acriato. -----

5. Los ejemplos de los agentes humectantes y dispersantes que pueden añadirse en la formulación del pulimento incluyen sales de metales alcalinos y de aminas de ácidos grasos superiores que tengan de 12 a 18 átomos de carbono, tales como oleato o ricinoleato sódico, potásico, amónico o de morfolina, así como los agentes superficialmente activos no iónicos comunes (ciertos surfactantes de fluorocarbono actúan también como agentes humectantes y estos materiales se describen en la patente U.S. 2.937.098. Otros agentes humectantes pueden mejorar la acción de repartición del pulimento. -----
- 10.
- 15.

Para pulir suelos, los recubrimientos más deseables obtenidos de las composiciones preparadas y utilizadas según la invención son los que tienen o desarrollan en un corto período de tiempo un número de dureza Knoop de 0,5 a 16 o mayor cuando se mide una película de los mismos, de un espesor de 0,5-2,5 milésimas de pulgada (aprox., de 0,013 - 0,063 mm) sobre vidrio. Esta gama de dureza proporciona buena resistencia a la abrasión y al desgaste y puede obtenerse por selección apropiada de los monómeros a polimerizar.

- 20.
25. El agente de coalescencia, el oligómero y el compuesto de metal polivalente, la cera y/o la resina, cuando

se usa, pueden mezclarse en cualquier orden deseados. - - -

Si se usa el complejo de metal polivalente puede incorporarse en la composición en cualquier momento; sin embargo, en general, se añade al final. - - - - -

5. Las composiciones preparadas y utilizadas según la invención pueden formularse para que tengan buena capacidad de almacenaje y pueden aplicarse de la manera normal, por ejemplo por medio de trapos, cepillos o lampazos. - - -

10. Las composiciones que contienen oligómeros que tienen grupos carboxilato (ácido o sal) pueden eliminarse de una superficie por medio de detergentes alcalinos. Cuando se han utilizado metales de reticulación en la formulación, el recubrimiento reticulado con metales tiene menor solubilidad en agua, las disoluciones ordinarias de jabón y la mayor parte de las disoluciones detergentes, pero es soluble en hidróxido amónico, de modo que pueden utilizarse para eliminarlo disoluciones de amoníaco. - - - - -

15.

Se ha establecido el siguiente método analítico para cuantificar la claridad de las composiciones de pulimento. A los efectos de esta invención, las expresiones "esencialmente límpido en agua" o "substancialmente clarificado" designan el aspecto de las composiciones de pulimento, que contienen de 15 a 18% de sólidos, que tienen una lectura de por lo menos 50% de transmisión de la luz en un colorímetro espectrónico 20 de Bausch and Lomb y que está calibrado a

20.

25.

la gama de 0 a 100% con metanol o agua destilada a una longitud de onda de 600 milimicras (m/ $\mu$ ). Las expresiones "limpido en agua" o "clarificado" designan el aspecto de una composición de pulimento que contiene 15 a 18% de sólidos y que tiene una lectura de por lo menos 85%. - - - - -

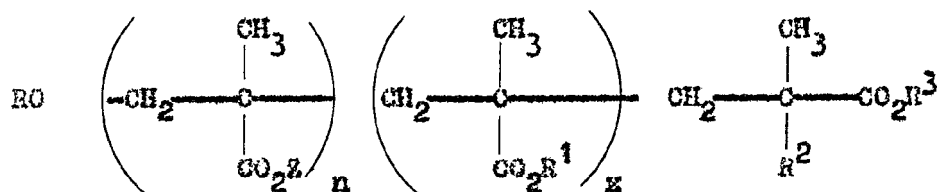
5.

El brillo de los recubrimientos secados se determina por medios visuales subjetivos y por medio de un brillómetro fotovoltico de Leeds and Northrup (No. Cat. 7664) utilizando un cabezal de 60°. - - - - -

10.

Los oligómeros pueden prepararse por medio de los métodos revelados en la patente belga 782.513 y en la solicitud de patente U.S. 371.921. - - - - -

Los polímeros adscuados de bajo peso molecular tienen la siguiente fórmula general: - - - - -



I

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 de uno o más ésteres monoméricos de ácido metacrílico; n es un entero igual o mayor de 2, por ejemplo 2-4;  $\text{R}^2$  es hidrógeno o el residuo de uno o varios comonomeros;  $\text{R}^3$  es H,  $\text{R}^1$  ó Z; x es un entero que tiene un valor de 2 a 60 y Z es un catión derivado de un

20.

metal alcalino, por ejemplo sodio o potasio, amoniacos o una amina terciaria, por ejemplo, una alcanolamina tal como dimetiletanolamina, dietiletanolamina, trietanolamina o N-metil-morfolina. - - - - -

5. Debe observarse que la Fórmula I es una representación simplificada y que no intenta ilustrar la estructura estereoquímica física de los polímeros. Por ejemplo, cuando R difiere de R<sup>1</sup> puede tener lugar el entremezclado de estos substituyentes en cierto grado por transesterificación durante la polimerización. Además, las unidades monoméricas metacrilato y las unidades monoméricas metacrilato hidrolizado pueden hallarse dispuestas aleatoriamente en la cadena polimérica. - - - - -
- 10.

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



20. en la cual R<sup>1</sup> 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 alquénilo, que tiene, preferentemente, de 2 a 4 átomos de carbono; un grupo aminoal-

5. quilo que tiene, preferentemente, de 1 a 3 átomos de carbono y que está opcionalmente substituido en 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 3 átomos de carbono y que tiene un anillo heterocíclico de cinco o 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 substituyentes que no se interfieren con la polimerización aniónica del éster. - - - - -
- 10.
- 15.

20. 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 todas las 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. En
- 25.

- tonces 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 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 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. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- 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 e hidróxido potásico. La conversión de los ésteres oligoméricos en el polímero de mono- y bicarboxi 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 30° a 120°C durante 2 a 5 horas.
- 20.
- 25.

Las sales de metales alcalinos obtenidas puede utilizarse directamente o convertirse en el ácido libre por disolución de dicha sal en agua en presencia de un líquido orgánico in soluble en agua, acidulación de la disolución acuosa y reco gida de la capa orgánica que contendrá el ácido deseado.

5. Los ácidos pueden convertirse en otras bases y emplearse co mo agentes de igualación. Los ejemplos de algunas otras ba ses incluyen las obtenidas a partir de amoníaco y aminas terciarias, tales como alconolaminas, incluyendo dimetilata nolamina, dietiletanolamina, trietanolinina y N-metilmorfo lina. - - - - -

10.

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

15.

EJEMPLO 1 - Oligómero parcialmente hidrolizado de metacri-la-to de metilo

Etapas A - Metacrilato de metilo oligomérico

20. En un matraz de dos litros y tres cuellos, provig to de agitador, termómetro y condensador de reflujo se in-troducen, bajo atmósfera de nitrógeno, tolueno (115 g), me-tanol (2,4 g), metóxido potásico metanólico al 30% (20,2 g) y metacrilato de metilo (216 g). la temperatura de la mez-25. cla de reacción asciende a 27°C en un período de 25 minutos. Entonces la mezcla se calienta a 33°C en un tiempo de 20 mi

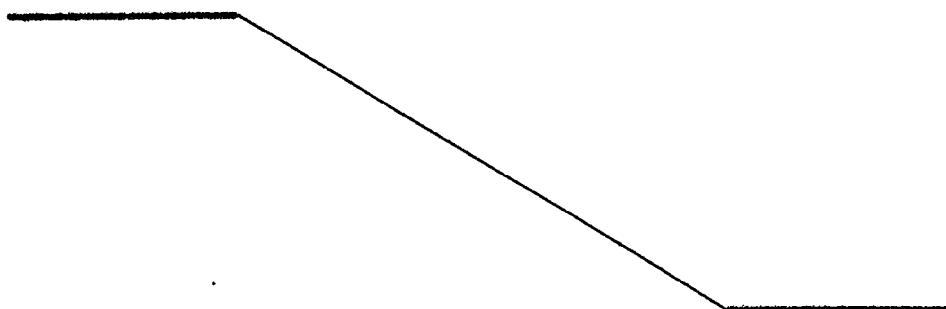
5. nutos y, con otros 20 minutos, la temperatura alcanza 42°C y requiere refrigeración. Después de 40 minutos, la mezcla de reacción se calienta para mantener la temperatura a unos 40°C. Después de 1,5 horas, la temperatura de reacción se
10. aumenta a 60°C, momento en el cual se añade una disolución de metacrilato de metilo (649 g) y tolueno (265 g) mientras se mantiene la temperatura a 60-62°C. Después de un tiempo de reposo de 45 minutos, la conversión sobrepasa el 99%. Se trata una alícuota de la mezcla de reacción (300 g) con ácido sulfúrico concentrado (1,05 g) y tierra de diatomeas (1,5 g) y se filtra para proporcionar un aceite límpido de color amarillo claro con 70,5% de sólidos. La determinación del peso molecular por cromatografía de permeación de gel indica  $\bar{M}_w$  1.700 y  $\bar{M}_n$  1.350-1.400. - - - - -

15. Etapas B - Oligómero parcialmente hidrolizado de metacrilato de metilo

20. A metacrilato de metilo oligomérico (1.200 g) disuuelto en un matraz de dos litros provisto de un tubo de muestreo, manómetro, árbol de agitador, válvula de alivio de la presión y conexión por manguera a un condensador de hielo seco, se le añade hidróxido sódico (161 g, 2,049 moles, 50,9%). El matraz se calienta por medio de un baño de aceite a 130-135°C, con la válvula de alivio abierta durante
25. 0,5 horas. Entonces se cierra la válvula de alivio y la temperatura de la mezcla de reacción se eleva a 110°C y la presión a 14 psi (aprox., 1 kg/cm<sup>2</sup>). Después de dos horas, se detiene el calentamiento y se añade tolueno (120 g) y agua

desionizada (240 g). Cuando la temperatura alcanza 80°C y la presión es de cero, se detiene la agitación y se abre el matraz. El contenido se transfiere a un matraz de tres litros y tres cuellos. A éste se le añade tolueno (306 g),  
5. agua (219 g) y *n*-butanol (67 g). La mezcla de reacción se mantiene a 55°C mientras se añade ácido fórmico (219,7 g, 2,54 moles, 90%) durante un período de 15 minutos. Se mantiene la agitación durante otros 20 minutos y las fases se separan. A la fase orgánica del matraz de tres litros se le  
10. añade agua (905 g) e hidróxido amónico concentrado (11,7 g). Esta mezcla se calienta a reflujo para eliminar el destilado orgánico. La mezcla de reacción se enfría a 95°C y se trata con más hidróxido amónico (106,9 g). Se prosigue la agitación durante 20 minutos a medida que la disolución se  
15. enfría a 60°C. El producto tiene las siguientes características: límpido y substancialmente incoloro (APHA < 100) con un contenido de sólidos de 48%; pH 8,7; número de ácido 123 (100% de sólidos); viscosidad < 5.000 cps a 25°C. - - - -

20. Siguiendo esencialmente el proceso descrito en el Ejemplo 1, se preparan los siguientes productos de la Tabla I: - - - - -



<u>Ejemplo</u>	<u>M<sub>w</sub></u>	<u>Contenido aproximado de carboxi</u>	<u>Número real de ácido</u>	<u>% aproximado de equivalentes oligoméricos</u>	
				<u>MMA</u>	<u>MMA</u>
2	1600	4	123	78	22
3	1600	3	98	83	17
4	1350	4	160	73	27
5	1350	3	120	80	20
6	2000	4	81	82	18

EJEMPLO 7 - Metacrilato de metilo/metacrilato de butilo oligomérico que tiene un contenido de carboxi de 4.

Etapas A - Metacrilato de metilo/metacrilato de butilo oligomérico (75/25 en peso)

5. A un matraz de tres litros y tres cuellos, provisto de condensador, agitador de paletas, termómetro, embudo de adición y tubo en Y, se le añaden bajo nitrógeno tolueno (60 g), *n*-butanol (22,5 g; 0,30 mol), metóxido sódico en metanol (disolución al 25%, 29,4 g, 0,136 mol) y metóxido potásico en metanol (disolución al 30%, 12,7 g, 0,055 mol). A esta disolución límpida a 60°C se le añaden con agitación metacrilato de metilo (310 g, 3,1 mol) y metacrilato de butilo (103 g, 0,73 mol) durante un período de 30 minutos. La mezcla de color amarillo claro se mantiene a unos 61°C hasta que la mezcla de reacción sufre exotermia (unos 35 minutos después de la adición). La temperatura se mantiene a unos 65°C. Después de bajar la exotermia, se añade en un período de una hora metacrilato de metilo (1,067 g, 10,6 moles), metacrilato de butilo (355 g, 2,42 moles) y tolueno

(414 g) al tiempo que se mantiene la temperatura de reacción a 60-63°C con refrigeración por baño de hielo. El producto obtenido a una conversión superior al 98% después de un reposo de 0,5 horas después de la adición de la segunda etapa es metacrilato de metilo/metacrilato de butilo oligomérico (75/25) de  $\bar{M}_w$  aprox. 1450,  $\bar{M}_n$  aprox. 1300 y se emplea en la siguiente etapa sin purificación adicional. - -

10. Etapa B - Metacrilato de metilo/metacrilato de butilo oligomérico que tiene un contenido de carboxi de 4

Al metacrilato de metilo/metacrilato de butilo oligomérico de la parte A (1.000 g, 80,1% de oligómero) en un matraz de tres litros y tres cuellos provisto de un grifo inferior, condensador de reflujo, agitador y termómetro, bajo atmósfera de nitrógeno, se le añaden a 63°C hidróxido sódico acuoso (185 g; 50,3%). La mezcla de reacción se mantiene a 73-78°C durante una hora y entonces se calienta a reflujo durante 4,5 horas. La titulación revela, en este momento, una conversión del 84%. Se enfría el aceite viscoso amarillo y se diluye con agua (200 g) y tolueno (200 g). Se elimina un destilado heterogéneo (400 g) en un período de 1,5 horas. A la disolución restante de color amarillo-anaranjado y límpida se le añade tolueno (200 g) y la mezcla se refluje durante 5,5 horas. En este momento se añaden tolueno (200 g), isobutanol (100 g) y agua (710 g) y la mezcla de reacción se enfría a 50-60°C. Se añade ácido sulfúrico (179 g, 97%, 1,78 moles) durante 15 minutos con refrigeración. La mezcla de reacción se convierte en una mezcla blan

- ca, móvil y en dos fases y se agita durante otros 15-20 minutos. Después de eliminar la capa acuosa, se añade agua adicional (700 g) y la mezcla de reacción se calienta a 60°-70°C con suficiente vacío para eliminar el tolueno. La presión se ajusta a la atmosférica después de recoger unos 400 g de destilado al tiempo que se aumenta la temperatura a 100°C. A la mezcla de goma blanda restante, blanca y en dos fases, a 90°C se le añade amoniaco acuoso (148 g, 2,45 moles, 28,2%). Después de añadidos dos tercios del amoniaco tiene lugar la solubilización. La disolución se enfría a 60°-65°C y se añade el resto del amoniaco. La disolución del producto es límpida y de color amarillo pálido (color APHA aprox., 100); los sólidos son del 50% a pH 9,2; la viscosidad a 25°C es de 20.000 cps y el número de ácido del producto es de  $150 \pm 5$  (100% que representa un contenido medio de carboxi de 4). - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

Siguiendo substancialmente el proceso descrito en el Ejemplo 7 se preparan los siguientes productos descritos en la Tabla I. - - - - -

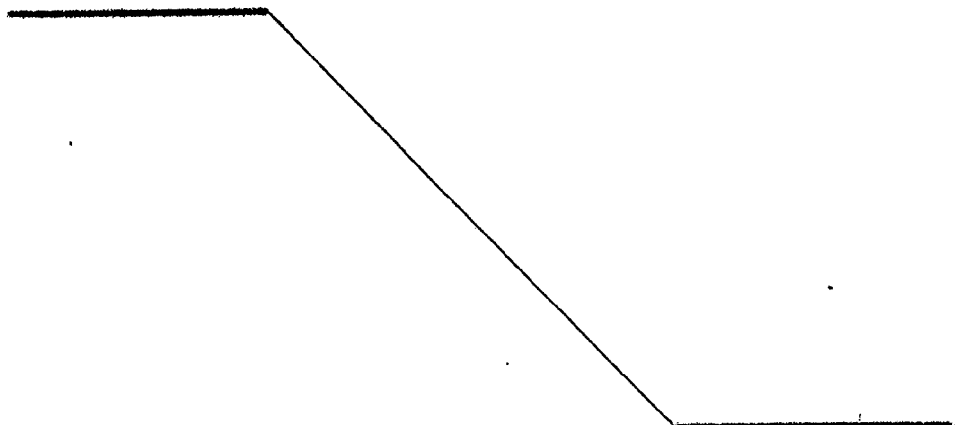


TABLA I

<u>Ejemplo No</u>	<u>Mw</u>	<u>Contenido de carboxi</u>	<u>Composición aproximada del producto</u>			<u>Número real de ácido</u>	<u>Sólidos según se suministra</u>
			<u>MMA</u>	<u>BMA</u>	<u>MAA</u>		
8	1400	3	70	10	20	110	48
9	1400	4	64	10	26	149	47
10	1500	3	56	25	19	111	46
11	1500	4	50	25	25	152	46
12	2000	4	73	10	17	97	44
13	2200	4	58	26	16	91	40,5
14	1500	4	50	25	25	158	50
15	1500	3	25	50	25	129	39

Los datos siguientes de la Tabla II resumen las propiedades de las series de oligómeros de IMA/HAA en pulimentos para suelos límpidos en agua y de alto brillo que no contienen polímero formador de película de alto peso molecular.

- 5. Puede inferirse de los datos que las propiedades de resistencia al agua disminuyen al aumentar la concentración de ácido del polímero y disminuyen también ligeramente al disminuir el peso molecular del oligómero. Puede también inferirse que las propiedades de brillo del pulimento varían inversamente con el peso molecular del polímero y directamente con el contenido de ácido a igual peso molecular dentro de los límites de esta serie. A igual peso molecular, la dureza de la película del oligómero puede variar directamente con su grado de hidrólisis lo que explica la mejor resistencia al desgaste de los oligómeros tetraácidos respecto a los análogos triácidos. Estos experimentos indican que se prefiere un peso molecular relativamente bajo y un contenido alto de ácido para un mejor brillo y autorredispersabilidad, al tiempo que se prefiere oligómero de peso molecular superior para una mejor resistencia al agua y al desgaste.
- 10.
- 15.
- 20.

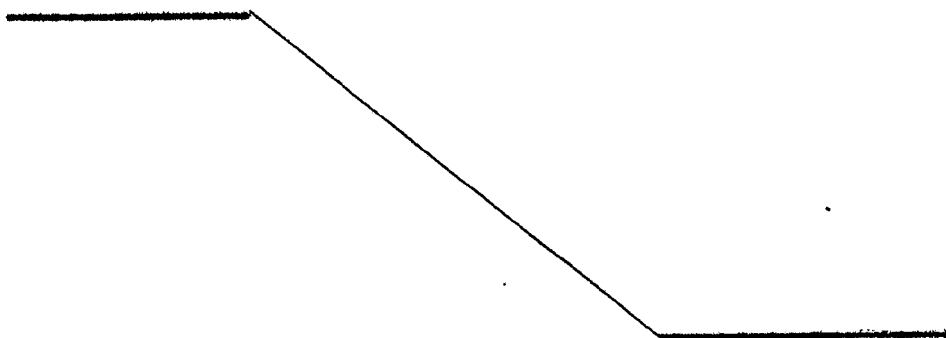




TABLA III

Esta tabla ilustra el efecto de la concentración de BMA sobre el comportamiento del oligómero (Formulación B)

Ejemplo No	% BMA				
	0	3	10	11	25
Número de ácido	123	110	149	111	152
Grupos ácido/cadena	4	3	4	3	4
$\bar{M}_w$ aproximado	1600	1400	1400	1500	2200
Dureza película cocida (KIN) 2 h 105°C	24	18	19	17	16
Vinilo Asb. negro brillante Visual	Muy buena	Muy buena Excelente	Exce- lente	Exce- lente	Exce-+ lente
60s Fotovólt.	83	91	92	93	97
Resistencia al agua Mancha estática de agua	Buena	Buena	Media Buena	Buena	Media Buena
Blanqueado bajo el agua	Mod.	Mod.	Exces. Mod.	Lig.-Mod.	Ligero
Igualeación	Exce- lente	Exce- lente	Exce- lente	Exce- lente	Exce- lente

TABELA III (Cont.)

Ejemplo N°	0					10					25				
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		
Resistencia al desgraste	Media	Buena	Media	Media	Media	Media	Media	Mala	Mala	Mala	-	-	Mala		
Resistencia marca negra	Buena	Muy buena	Media	Media	Media	Media	Media	Mala	Media	Media	-	-	Mala		
Resistencia captación de polvo	Exce-lente	Exce-lente	Exce-lente	Exce-lente	Exce-lente	Exce-lente	Exce-lente	Exce-lente	Exce-lente	Exce-lente	Exce-lente	Exce-lente	Exce-lente		
Claridad en agua	Bri-llo*	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno		
Autoredispersabilidad	Muy buena	Exce-lente	Exce-lente	Exce-lente	Exce-lente	Exce-lente	Exce-lente	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Buena	Buena	Exce-lente		
Brillo	C.*	C.	C.	C.	C.	C.	C.	C.	C.	C.	C.	C.	C.		
Igualación	Ligero	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada		
Redispersión	Ligera*	Ligera	Ligera	Ligera	Ligera	Ligera	Ligera	Ligera	Ligera	Ligera	Ligera	Ligera	Ligera		
Sombreado	Muy ligera	Muy ligera	Muy ligera	Muy ligera	Muy ligera	Muy ligera	Muy ligera	Muy ligera	Muy ligera	Muy ligera	Muy ligera	Muy ligera	Muy ligera		
Resistencia al desli-zamiento	Muy ligera	Muy ligera	Muy ligera	Muy ligera	Muy ligera	Muy ligera	Muy ligera	Muy ligera	Muy ligera	Muy ligera	Muy ligera	Muy ligera	Muy ligera		

\* Completa

EJEMPLOS DE FORMULACIONES

Los siguientes ejemplos ilustran varias formulaciones que pueden emplearse (todos los porcentajes lo son en peso): - - - - -

A

5.	Oligómero (15%) _____	100,0
	Carbitol <sup>3</sup> _____	4,0
	Caprolactama _____	1,0
	FC-128 <sup>1</sup> (1%) _____	1,0
	KP - 140 <sup>2</sup> _____	0,4

B

10.	Oligómero (15%) _____	100,0
	Carbitol _____	5,0
	FC-128 (1%) _____	1,0
	KP-140 _____	0,4

C

15.	Oligómero (15%) _____	100,0
	Carbitol _____	3,0
	Hexilenglicol _____	4,0
	FC-128 (1%) _____	1,0

D

	Oligómero (15%) _____	100,0
--	-----------------------	-------

Carbitol	5,0
Hexilenglicol	1,5
FC-128 (1%)	1,0
KP-140	0,8

E

5.	Oligómero (12%)	100,0
	Carbitol	4,0
	Hexilenglicol	1,0
	FC-128 (1%)	1,0
	KP-140 <sup>2</sup>	0,4

F

10.	Oligómero (12%)	70
	Resina soluble en álcali	30
	Carbitol	3,0
	KP-140	0,4
	FC-128	0,5

G

15.	Oligómero (12%)	100,0
	$Z_n(NH_3)CO_3$ (8,4% zinc)	3,0
	Metilcarbitol <sup>4</sup>	5,0
	Hexilenglicol	1,0
	KP-140	1,0
20.	FC-128 (1%)	0,5

H

	Oligómero (14%) -----	93,0
	Polietileno AC 392 (14%) -----	7,0
	Metilcarbitol -----	5,0
	Hexilenglicol -----	1,0
5.	KP-140 -----	0,4
	FC-128 (1%) -----	1,0
	<sup>1</sup> FC-128 - Un surfactante de fluocarbono, Minnesota Mining & Manufacturing Co.	
	<sup>2</sup> KP-140 - Fosfato de tributoxietilo, FMC.	
10.	<sup>3</sup> Carbitol - Un monoetiléter de dietilenglicol, Union Carbide.	
	<sup>4</sup> Metilcarbitol - Monometiléter de dietilenglicol - Union Carbide.	

N O T A

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

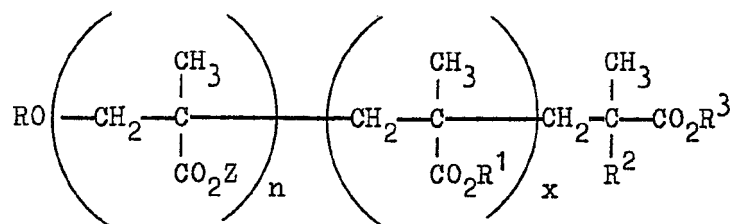
R E I V I N D I C A C I O N E S

20. 1.- Mejoras en un método relativo a una composición de recubrimiento e impregnación, libre de polímero formador de película de alto peso molecular, caracterizadas por proveer en dicha composición por lo menos una sal carboxilato de oligómero de éster metacrílico parcialmente hidrolizado, teniendo dicho oligómero un contenido de carboxi de por lo menos 2,7 por cadena media y una longitud media de



cadena de 6 a 25 unidades monoméricas. - - - - -

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el oligómero tiene la siguiente fórmula general: - - - - -



5. 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 de uno o más ésteres monoméricos de ácido metacrílico; n es un entero y es igual a 2 ó más;  $\text{R}^2$  es hidrógeno o el residuo de uno o varios comonómeros;  $\text{R}^3$  es R,  $\text{R}^1$  ó Z; x es un entero de 2 a 60
10. y Z es un catión derivado de un metal alcalino, amoníaco o una amina terciaria. - - - - -

- 3.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque  $\text{R}^1$  es uno o más de los siguientes: alquilo con  $\text{C}_1-\text{C}_{24}$ ; alqueno con  $\text{C}_2-\text{C}_4$ ; aminoalquilo con  $\text{C}_1-\text{C}_8$ ; aminoalquilo 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 heterocíclico de 5 ó 6 miembros; aliloxialquilo con  $\text{C}_2-\text{C}_{12}$ ; alcoxialquilo 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.

- 4.- Mejoras según la reivindicación 2 ó 3, caracterizadas porque n es 2, 3 ó 4. - - - - -
- 20.

5.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el oligómero tiene un número de ácido de 75 a 200 y un peso molecular medio en peso de 1.300 a 2.500. - - - - -

5. 6.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el oligómero tiene un peso molecular medio en peso de 1.500 a 2.000. - - - - -

10. 7.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizadas porque el número de ácido es de 100 a 150 y el peso molecular medio en peso es de 1.400 a 1.750.


8.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el contenido de carboxi del oligómero es de 4. - - - - -

15. 9.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el oligómero se halla presente en una cantidad de 50 a 100% en peso, basado en los sólidos totales del oligómero, de la cera y de la resina soluble en álcali. - - - - -

20. 10.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizadas porque el oligómero se halla presente en una cantidad de 75 a 100% en peso, basado en los sólidos totales de oligómero, de cera y de resina soluble en álcali. - - - - -

11.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones

- ciones anteriores, particularmente para la preparación de un pulimento acuoso para suelos, caracterizadas porque se hace que dicha composición comprenda de 25 a 90 partes en peso de por lo menos una sal de oligómero de éster metacrílico parcialmente hidrolizado, teniendo dicho oligómero un
5. contenido de carboxi de por lo menos 2,7 y una longitud media de cadena de 6 a 25 unidades monoméricas; hasta 15 partes en peso de cera; de 0,1 a 30 por ciento en peso, basado en los sólidos totales del oligómero, de la cera y de la re
10. sina soluble en álcali, de uno o más agentes humectantes, emulsionantes, plastificantes y/o dispersantes; y de 0 a 5 por ciento en peso (basado en el peso del oligómero) de com puesto de metal polivalente y de 1 a 50 partes en peso de resina soluble en álcali. - - - - -
15. 12.- Mejoras según la reivindicación 11, caracterizadas porque el agente humectante es no iónico y comprende uno o más alquilfenoles modificados con óxido de etileno y/o alcoholes grasos superiores modificados con óxido de etileno. - - - - -
20. 13.- Mejoras según la reivindicación 11, caracterizadas porque el agente humectante comprende terc-octilfenol modificado por de 1 a 40 unidades de óxido de etileno.-
25. 14.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la composición com prende por lo menos una sal carboxilato de oligómero de éster metacrílico parcialmente hidrolizado, teniendo dicho

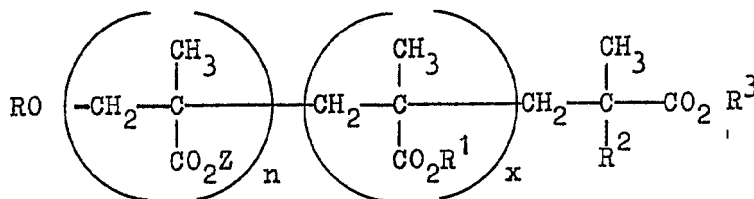


oligómero un contenido de carboxi de por lo menos 2,7 por cadena media y una longitud media de cadena de 6 a 25 unidades monoméricas, y de 1 a 50% en peso de agente humectante que es no iónico y que comprende uno o más de los siguientes: alquilfenoles modificados con óxido de etileno, alcoholes grasos superiores 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. - - - - -

5.

10.

15.- Mejoras según la reivindicación 14, caracterizadas porque el oligómero 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 2 ó más;  $\text{R}^2$  es hidrógeno o el residuo de uno o varios comonómeros;  $\text{R}^3$  es R,  $\text{R}^1$  ó Z; x es un entero de 2 a 60 y Z es un catión derivado de un metal alcalino, amoníaco o una amina terciaria.

15.

20.

16.- Mejoras según la reivindicación 14 ó 15, caracterizadas porque el agente humectante es de 10 a 25% de terc-octilfenol modificado con 5 unidades de óxido de etileno. - - - - -

17.- Mejoras del tipo general enunciado en la rei  
vindicación 1, para el tratamiento de substratos, por recubri  
miento, impregnación o pulido, caracterizadas por aplicar al  
substrato una composición preparada según cualquiera de las  
5. reivindicaciones anteriores. - - - - -

18.- "MEJORAS EN UN METODO RELATIVO A UNA COMPOSI  
CION DE RECUBRIMIENTO E IMPREGNACION". - - - - -

10. Todo ello conforme se describe y reivindica en la  
presente memoria que consta de treinta y ocho hojas, folia-  
das y mecanografiadas por una sola de sus caras.

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

*Alvarello*

*maf.*