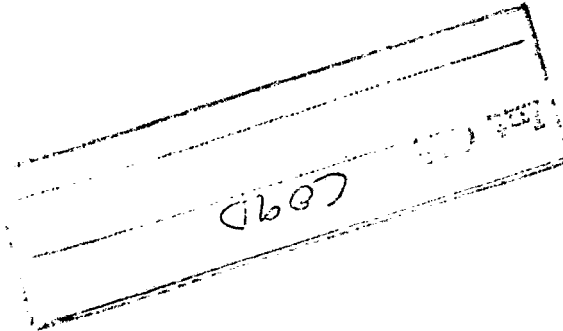


REF: USSN 476,114-476,115-
476.116



1438182!
MEMORIA DESCRIPTIVA!

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: FORD MOTOR COMPANY.-

RESIDENCIA: The American Road, DEARBORN, Michigan,

ESTADOS UNIDOS.-

ENUNCIADO: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN METODO PARA

LA PRODUCCION DE UNA DISPERSION ACUOSA

DE PINTURA.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 476.114 del 3.6.74
476.115 del 3.6.74
476.116 del 3.6.74



9 JUN 1975

1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

10

15

20

25

30

Se describen pinturas al agua con propiedades y características de aplicación mejoradas. La pintura, excluyendo los componentes opcionales tales como pigmentos, cargas en partículas y catalizadores, está constituida por una fase acuosa líquida continua. Alrededor del 30 al 50 % en peso de esta fase, excluidos los componentes opcionales antes citados, está constituido por una mezcla de (a) un agente reticulante de resina amínica; (b) una mezcla de por lo menos dos copolímeros de monómeros acrílicos y (c) una amina. El resto es agua o, en ciertas realizaciones, agua y un disolvente orgánico. La mezcla de copolímeros comprende: (1) alrededor de 5 a 50, preferiblemente alrededor de 10 a 30 partes en peso de un "polímero en solución", es decir, un copolímero con función carboxi de monómeros acrílicos que (i) está por lo menos parcialmente neutralizado con una amina, (ii) es soluble en dicha fase acuosa, (iii) tiene un peso molecular promedio (\bar{M}_n) en el intervalo de 3000 a 20.000 aproximadamente y (iv) tiene una Tg comprendida entre -15° y 50°C y (2) alrededor de 50 a 95, preferiblemente alrededor de 70 a 90 partes en peso de un "polímero en emulsión", es decir, un copolímero de monómeros acrílicos con funciones carboxi, hidroxilo o carboxi e hidroxilo que (i) es esencialmente insoluble en dicha fase continua, (ii) tiene un peso molecular promedio (\bar{M}_n) comprendido entre 3000 y 20.000 aproximadamente y (iii) tiene una Tg de -15° a 50°C . El agente reticulante de resina amínica está presente en una proporción comprendida aproximadamente entre 15 y 35 % en peso sobre la suma de los pesos del polímero en solución y del polímero en emulsión. La amina es una amina soluble en agua y está presente en una propor



1 ción suficiente para solubilizar al polímero en solución en
la fase acuosa a un pH comprendido aproximadamente entre 7
y 10, más comúnmente entre alrededor de 7,1 y alrededor de
5 ducción de estas pinturas en el que se emplea un copolímero
acrílico con función carboxi, soluble en agua, como polímero
estabilizante en la polimerización en emulsión.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Las pinturas al agua de la técnica anterior han inclui
do las "pinturas en solución" y "pinturas en emulsión (o látex)" estableciéndose la distinción con respecto a la forma
en que el polímero ligante único o principal está dispersado
en el seno del medio acuoso.

15 En las pinturas donde el polímero ligante único o
principal es soluble en el medio acuoso, el polímero normal-
mente es de bajo peso molecular. Estas pinturas pueden ser
formuladas para formar revestimientos de brillo muy intenso.
Suelen secar lentamente y presentan tendencia al corrimiento
durante la aplicación y a la vesiculación del disolvente du
20 rante la cocción bajo condiciones de gran humedad. La apli-
cación de sólidos es mucho menor que en las pinturas de látex comparables.

25 Las pinturas en emulsión o de látex han empleado co-
mo polímero ligante único o principal un polímero de peso mo-
lecular muy alto, es decir, del orden de 100.000 a 1.000.000
o más. Estas pinturas se caracterizan por su secado rápido
y por su relativamente poco brillo con respecto a las pintu-
ras a base de polímeros solubles en agua.

30 Se han agregado polímeros solubles en agua de alto pe-
so molecular a las pinturas de látex como espesadores. Ca-



1 racterísticamente, estos polímeros espesadores se utilizan
en cantidades muy pequeñas, v.g. del orden del 1 %.

LA INVENCION

5 Se ha descubierto que pueden obtenerse pinturas al
agua con una combinación superior de propiedades físicas y
características de aplicación utilizando ciertas combinacio
nes nuevas de polímeros en solución y polímeros en emulsión.
Los revestimientos obtenidos con estas composiciones híbri-
das presentan un intenso brillo y un aspecto generalmente
10 excelente.

Las composiciones de pinturas al agua híbridadas de es-
ta invención emplean en combinación un polímero en emulsión
de bajo peso molecular y, un polímero en solución de bajo pe-
so molecular, encontrándose presente este último en cantidad
15 suficiente para contribuir significativamente a la composi-
ción del ligante polimérico, es decir, en una proporción de
como mínimo alrededor del 5 % del peso de esta combinación
polimérica. Así, difieren de las pinturas convencionales del
tipo en emulsión, que emplean un polímero espesador soluble
20 en agua, por lo menos en tres aspectos de composición, inde-
pendientemente de la funcionalidad química, a saber: (1) los
polímeros en emulsión de las pinturas de esta invención tie-
nen unos pesos moleculares considerablemente menores, (2)
los polímeros en solución de las pinturas de esta invención
25 tienen unos pesos moleculares considerablemente menores y
(3) los polímeros en solución de las pinturas de esta inven-
ción se emplean a concentraciones considerablemente mayores
que las de los polímeros espesadores solubles en agua.

30 Más específicamente, las composiciones de pintura
híbridadas de esta invención, con exclusión de los componentes



8 JUN 1973

1 opcionales tales como pigmentos, cargas en partículas y ca-
talizadores, presentan una fase acuosa líquida continua. Al-
rededor del 30 al 50 % en peso de esta fase, con exclusión
de los componentes opcionales antes citados, está constituí-
5 do por una mezcla de (a) un agente reticulante de resina amí-
nica; (b) una mezcla de por lo menos dos copolímeros de monó-
meros acrílicos y (c) una amina. El resto es agua o, en cier-
tas realizaciones, agua y un disolvente orgánico. La mezcla
de copolímeros comprende (1) alrededor de 5 a 50, preferible-
10 mente alrededor de 10 a 30 partes en peso de un "polímero en
solución", es decir, un copolímero con función carboxi de mo-
nómeros acrílicos que (i) está por lo menos parcialmente neu-
tralizado con una amina, (ii) es soluble en dicha fase acuo-
sa, (iii) tiene un peso molecular promedio (\bar{M}_n) comprendido
15 aproximadamente entre 3000 y 20.000 y (iv) tiene una Tg com-
prendida entre -15° y 50°C y (2) alrededor de 50 a 95, pre-
feriblemente alrededor de 60 a 90 partes en peso de un "polí-
mero en emulsión", es decir, un copolímero de monómeros acrí-
licos con función carboxi, hidroxilo o carboxi e hidroxilo que
20 (i) es esencialmente insoluble en dicha fase continua, (ii)
tiene un peso molecular promedio (\bar{M}_n) comprendido entre
3000 y 20.000 aproximadamente y (iii) tiene una Tg de -15°
a 50°C . El agente reticulante de resina amínica está presen-
te en una proporción comprendida aproximadamente entre 15 y
25 35 % en peso de la suma de los pesos de polímero en solución
y de polímero en emulsión. La amina es una amina soluble en
agua y está presente en cantidad suficiente para solubilizar
al polímero en solución en la fase acuosa dentro de un inter-
valo de pH de 7,1 a 8,5 aproximadamente. En ciertas realiza-
30 ciones, ilustradas más adelante, estas composiciones híbridas



JUN 1975

1 contienen co-disolventes orgánicos mientras que en otras rea-
lizaciones estos disolventes no están presentes.

5 Cuando se aplican al substrato que ha de ser revesti-
do por pulverización, estas pinturas al agua conteniendo pig-
mentos, cargas en partículas y catalizadores, caso de conte-
ner alguno, contienen entre 50 y 65 % en peso aproximadamen-
te de agua o en las realizaciones en las que se utilizan es-
tos disolventes, de agua y co-disolventes orgánicos.

Preparación de la pintura

10 Pueden utilizarse diversos métodos para preparar las
pinturas al agua de esta invención.

15 En un primer método general, por lo menos uno de los
polímeros, habitualmente el polímero en solución, es polime-
rizado en solución en un disolvente orgánico miscible o di-
luible con agua mientras que el otro polímero, habitualmen-
te el polímero en emulsión, se prepara mediante polimeriza-
ción en emulsión en agua. La pintura al agua resultante con-
tiene un disolvente orgánico convencional de la pintura, mis-
cible o diluible con agua, esencialmente no reactivo. La
20 concentración de disolvente orgánico en estas pinturas será
como mínimo alrededor del 5 % del volumen de la fase volátil,
es decir, disolvente orgánico y agua y preferiblemente esta-
rá comprendida entre alrededor de 10 y 20 % del volumen de
la fase volátil.

25 En un segundo método general, tanto el polímero en
solución como el polímero en emulsión se preparan por poli-
merización en emulsión en agua. Las pinturas así preparadas
se preparan sin disolventes orgánicos y por lo tanto se em-
plean exentas de los mismos. Si se desea pueden agregarse a
30 la dispersión disolventes orgánicos en las proporciones uti-



1 lizadas en el primer método general.

Otro tercer método general es igual al primero a excep-
ción de que al realizar la polimerización en emulsión, el
agente tensoactivo, es decir el emulgente, se sustituye por
5 un polímero en solución que será descrito con más detalle más
adelante.

Un cuarto método general es igual al segundo a excep-
ción de que al efectuar una o las dos polimerizaciones en emul-
sión, preferiblemente las dos, el agente tensoactivo se susti-
tuye por un polímero en solución que será descrito con más de
10 talle más adelante.

La ventaja proporcionada por el tercer y cuarto métodos
generales es que la eliminación del agente tensoactivo con-
vencional elimina el problema de la incompatibilidad y de la
sensibilidad al agua asociado con el uso de los agentes ten-
soactivos.
15

Composición detallada de los polímeros

(A) El polímero en solución en estas pinturas lleva
una función carboxi y también puede llevar una función hidro-
xi y/o una función amida. Estos polímeros contienen alrede-
20 dor de 5 a 30 moles por ciento de ácido acrílico o metacríli-
co y de 70 a 95 moles por ciento de monómeros olefínicamente
insaturados, copolimerizables con dicho componente ácido. Pre-
feriblemente, estos otros monómeros olefínicamente insaturados
25 son monoacrilatos o monometacrilatos. En la realización donde
el polímero en solución primario tiene solamente la función
carboxi, estos son preferiblemente ésteres de ácido acrílico
o de ácido metacrílico y un alcohol monohídrico C₁-C₈. Los hi-
drocarburos monovinílicos C₈-C₁₂, como estireno, α -metilesti-
30 reno, terc-butilestireno y viniltolueno, pueden constituir



1 hasta alrededor de 30 moles por ciento de este polímero. Los
monómeros vinílicos como cloruro de vinilo, acrilonitrilo,
metacrilonitrilo y acetato de vinilo, pueden ser incluidos
5 en el copolímero como monómeros modificadores. Sin embargo,
cuando se emplean, estos monómeros modificadores deben cons-
tituir solamente entre alrededor de 0 y 30 y preferiblemente
de 0 y 15 moles por ciento de dicho polímero. En la realiza-
ción donde el polímero en solución contiene función carboxi
y función hidroxilo, el copolímero contiene alrededor de 5 a
10 25 moles por ciento de ácido acrílico o metacrílico, alrede-
dor de 5 a 25 moles por ciento de un acrilato o metacrilato
de hidroxialquilo, v.g. acrilato de hidroxietilo, acrilato de
hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo o metacrilato de
hidroxipropilo, y el resto está constituido por los mismos
15 monómeros monofuncionales antes indicados para el polímero
que solo contiene función carboxi. Todavía en otra realiza-
ción, el polímero contiene una función amida además de la
función carboxi. Este tipo de polímero contiene alrededor de
5 a 25 moles por ciento de ácido acrílico o de ácido metacrí-
20 lico, alrededor de 5 a 25 moles por ciento de acrilamida,
metacrilamida, N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida o
un éter alquílico de una metilolacrilamida o una metilolmeta-
crilamida, v.g. N-isobutoximetilolacrilamida, estando consti-
tuido el resto por los mismos monómeros monofuncionales antes
25 indicados para el polímero que solo contiene la función car-
boxi. Una parte del monómero con función amida puede ser sus-
tituida por una cantidad equimolecular de uno de los hidro-
xiacrilatos o hidroximetacrilatos antes mencionados.

30 Pueden utilizarse en estos polímeros otros monómeros
no mencionados antes si se emplean a concentraciones limita-



1975

1 das. Estos son el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico
y el fosfato de metacrililoiloxietilo, que pueden constituir
hasta el 3 % aproximadamente de dicho polímero.

5 (B) El polímero en emulsión en estas pinturas lleva
una función carboxi, una función hidroxí o una función car-
boxi e hidroxí. Estos polímeros contienen de 0 a 15 moles
por ciento de ácido acrílico o de ácido metacrílico, preferi-
blemente de 0 a 10 moles por ciento y 85 a 100 moles por cien-
to de otros monómeros olefínicamente insaturados que sean co-
10 polimerizables entre sí y con el componente ácido cuando se
utiliza este último. Estos otros monómeros olefínicamente in-
saturados son del mismo tipo y se emplean con los mismos in-
tervalos de distribución de porcentajes que los descritos an-
tes para el polímero en solución, a excepción del contenido
15 en monómero ácido antes citado.

En estas realizaciones, cuando tanto el polímero en
solución como el polímero en emulsión contienen una función
hidroxí y una función carboxi, se prefiere que la concentra-
ción de función carboxi en el polímero en solución sea mayor
20 que en el polímero en emulsión y que la concentración de la
función hidroxí en el polímero en emulsión sea mayor que en
el polímero en solución.

Así, las combinaciones implicadas incluyen (a) un polí-
mero en solución con función carboxi y un polímero en emulsión
25 con función hidroxí, (b) un polímero en solución con función
carboxi y un polímero en emulsión con función carboxi, (c)
un polímero en solución con función carboxi y un polímero en
emulsión con función carboxi y función hidroxí, (d) un políme-
ro en solución con función carboxi y función hidroxí y un po-
30 límero en emulsión con función hidroxí, (e) un polímero en so



1 lución con función carboxi y con función hidroxí y un políme-
ro en emulsión con función carboxi y función hidroxí, (f) un
polímero en solución con función carboxi y función amida y
5 un polímero en emulsión con función hidroxí, (g) un polímero
en solución con función carboxi y función amida y un políme-
ro en emulsión con función carboxi, (h) un polímero en solu-
ción con función carboxi y función amida y un polímero en
emulsión con función carboxi y función hidroxí, (i) un polí-
10 mero en solución con función carboxi, función hidroxí y fun-
ción amida y un polímero en emulsión con función hidroxí, (j)
un polímero en solución con función carboxi, función hidroxí
y función amida y un polímero en emulsión con función carbo-
xi y (k) un polímero en solución con función carboxi, función
hidroxí y función amida y un polímero en emulsión con función
15 carboxi y función hidroxí. La funcionalidad amida también
puede ser incorporada al polímero en emulsión pero esto es
más difícil de conseguir eficientemente que en el polímero
en solución, especialmente en el caso de una funcionalidad
amida modificada, v.g. N-metilolacrilamida.

20 (C) El agente reticulante de resina amínica puede ser
ilustrado, y así lo es en lo que sigue, como un agente reti-
culante convencional de resina amínica del tipo hace tiempo
utilizado como agente reticulante en los esmaltes acrílicos,
v.g. resinas de melamina-formaldehído y resinas de urea-for-
25 maldehído.

DESCRIPCION DETALLADA DEL PRIMER METODO GENERAL PARA LA PRE-
PARACION DE LAS PINTURAS AQUI DESCRITAS

(a) Preparación del copolímero en solución

30 En la preparación del copolímero soluble en agua, los
monómeros funcionales y los restantes monómeros monoetilénica



1 mente insaturados se mezclan y hacen reaccionar por polimeri-
zación convencional iniciada por radicales libres, en propor-
ciones suficientes para obtener el copolímero deseado. Se co-
noce un gran número de iniciadores de radicales libres que
5 son adecuados para este fin. Estos son: peróxido de benzofilo,
peroctoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, peró-
xido de laurilo, hidroxiperóxido de terc-butilo, peróxido de
acetilciclohexanosulfonilo, peróxido de di-isobutirilo, per-
oxidicarbonato de di(2-etilhexilo), peroxidicarbonato de di-
10 isopropilo, peroxipivalato de terc-butilo, peróxido de deca-
noílo, azo-bis(2-metilpropionitrilo), etc. La polimerización
se lleva a cabo en solución, empleando un disolvente que sea
miscible o diluible con agua. La concentración de disolvente
en esta fase es normalmente alrededor del 30 al 60 % del pe-
15 so de la solución de polimerización. La polimerización se
efectúa a una temperatura comprendida entre unos 45°C y la
temperatura de reflujo de la mezcla de reacción. Entre los
disolventes adecuados se encuentran el alcohol n-propílico,
alcohol isopropílico, dioxano, éter monometílico de etilen-
20 glicol, éter monoetílico de etilenglicol, éter monobutílico
de etilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, acetato
de éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetílico de
dietilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, acetato
de éter monometílico de etilenglicol, acetato de éter monoetí-
25 lico de dietilenglicol, etc. El copolímero así obtenido se
neutraliza con una amina hasta un pH de 6 a 10 aproximadamen-
te y se diluye hasta la viscosidad deseada con agua o disol-
vente orgánico.

30 (b) Preparación del copolímero en emulsión

En la preparación del copolímero en emulsión, los mo-



1 números funcionales se mezclan y se hacen reaccionar por polimerización convencional iniciada por radicales libres, en emulsión acuosa, hasta obtener el copolímero deseado.

5 En la polimerización en emulsión se emplean los agentes tensoactivos, los agentes de transferencia de cadena y los iniciadores convencionales. La carga de monómeros habitualmente es emulsionada mediante uno o más compuestos formadores de micelas constituidos por una parte hidrófoba, tal como un grupo hidrocarbonado conteniendo 6 o más átomos de carbono, 10 y una parte hidrofílica, tal como grupos hidroxilo, metales alcalinos, grupos carboxilato amónico, grupos sulfonato, grupos ésteres parciales fosfóricos o sulfúricos o una cadena polietérea. Son agentes emulsionantes ilustrativos los sulfonatos de metales alcalinos y estireno, naftaleno, dodecilbenceno y decilbenceno; dodecilsulfato sódico; estearato sódico; 15 oleato sódico; los alquil-aril-poliéter-sulfatos y fosfatos de sodio; los condensados de óxido de etileno y ácidos grasos, alcoholes y mercaptanos de cadena larga y las sales de metales alcalinos de los ácidos rosínicos. Estos materiales 20 y las técnicas de empleo de los mismos en la formación y mantenimiento de emulsiones son muy conocidos en la técnica. Puede agregarse al medio de reacción un agente de transferencia de cadena o una mezcla de agentes de transferencia de cadena para limitar el peso molecular del copolímero; estos 25 agentes de transferencia de cadena son generalmente mercaptanos tales como dodecanotiol, bencenotiol, 1-octanotiol, pentanotiol y butanotiol. Se trata de materiales convencionales que se emplean de forma convencional. El iniciador de la polimerización está constituido por una o más especies solubles en agua, generadoras de radicales libres, como peróxido 30



1 de hidrógeno o los persulfatos, perboratos, peracetatos y
percarbonatos de sodio, potasio o amonio y similares. La po-
limerización se efectúa a una temperatura comprendida entre
unos 45°C y la temperatura de reflujo de la mezcla de reac-
5 ción. Como es sabido, estos iniciadores pueden ir asociados
con sistemas activantes tales como sistemas redox que pueden
incorporar agentes reductores suaves, como sulfitos y tiosul-
fitos y promotores de la reacción redox como los iones metá-
licos de transición y que estos permiten que la polimeriza-
10 ción sea llevada a cabo a temperatura más baja, v.g. 0°C o
menos. Sin embargo, como es conveniente mantener una concen-
tración baja de especies iónicas no poliméricas en la formu-
lación de pintura acabada, con objeto de que la película de
pintura curada pueda presentar una resistencia óptima al
15 agua, se prefiere utilizar una concentración mínima de estas
sales inorgánicas opcionales como sulfato ferroso, bisulfito
sódico y similares.

Los expertos en la técnica se darán cuenta de que pueden
utilizarse otros agentes emulsionantes, iniciadores de la
20 polimerización y agentes de transferencia de cadena que sean
compatibles con el sistema de polimerización aquí requerido
y con la consecución de unas propiedades aceptables de la
película de pintura curada.

Como se describirá más adelante, el polímero en solu-
25 ción también puede ser preparado por polimerización en emul-
sión. En esta preparación, el látex de copolímero resultan-
te, con función ácido, se convierte en una solución polimé-
rica por adición de una base apropiada, habitualmente amonia-
co o una amina orgánica. Sin embargo, después de la prepara-
30 ción, se presentan diferentes necesidades en el empleo del



1 polímero en emulsión que se utiliza como tal en la formulación
de la pintura y el polímero en solución que aunque prepara-
do por polimerización en emulsión es posteriormente converti-
do en un polímero en solución y utilizado como tal. Estas ne-
5 cesidades deben ser tenidas en consideración en el proceso
de preparación.

10 Cuando se utiliza la polimerización en emulsión para
producir un polímero en solución, no hay necesidad de que el
látex resultante sea estable bajo condiciones diferentes de
las que se producen al final del proceso de polimerización
ya que el látex deja de existir como tal después de que el
polímero pasa a solución una vez neutralizado. Para facilitar
esta conversión en polímeros en solución, los polímeros pre-
parados por polimerización en emulsión para uso como políme-
ros en solución normalmente contienen una concentración mayor
15 de grupos carboxilo y una concentración menor de monómeros
decididamente hidrófobos, v.g. acrilato de 2-etilhexilo, en
relación con las concentraciones correspondientes en los po-
límeros preparados por polimerización en emulsión para uso
20 como tales.

Por el contrario, es necesario que los látex que se
utilizan como tales en la formulación de pinturas permanez-
can esencialmente como látex estables durante todos los pro-
cesos de polimerización, formulación de la pintura y distri-
bución y uso del producto. Esto implica un requisito de es-
25 tabilidad, es decir, ausencia de formación de coágulos duran-
te todo el tiempo y bajo una variedad de condiciones de pH,
medio disolvente, etc. La mejor forma de cumplir estos
requisitos, y por ello es el método preferido aquí, es uti-
30 lizar un persulfato de metal alcalino o de amonio como único



1 iniciador de la polimerización o como un constituyente de un
sistema iniciador mixto. En las realizaciones en las que se
utilizan agentes tensoactivos convencionales, se prefiere
utilizar varios agentes tensoactivos, más específicamente una
5 combinación de agentes tensoactivos aniónicos y no iónicos,
para obtener un látex más estable. Estas mezclas tensoacti-
vas son muy conocidas en la técnica.

(c) Formulación de la pintura

10 La solución de polímero y el látex polimérico prepara-
dos de acuerdo con los procedimientos antes descritos son pos-
teriormente convertidos en una pintura utilizando técnicas
convencionales de formulación de pinturas. Típicamente se pre-
para una base de molienda que comprende la mayor parte del
pigmento y/o la carga en partículas de la formulación de pin-
15 tura. La base de molienda es "alargada", es decir, mezclada
con los restantes constituyentes poliméricos líquidos de la
formulación final. Una base de molienda, preparada en molino
de arena, molino de bolas o molino de guijarros, generalmen-
te comprende la totalidad o parte de la resina soluble en
20 agua, pigmentos, co-disolventes orgánicos y también puede con-
tener una cierta cantidad de amina en exceso sobre la reque-
rida para solubilizar al polímero en solución. Para completar
la pintura, el látex polimérico que ha sido neutralizado a un
intervalo de pH de 5,0 a 10, preferiblemente 5 a 9, se agrega
25 con agitación suave al resto del agua requerida en la formula-
ción total. Se añaden lentamente y agitando el resto de la
resina soluble en agua, el agente reticulante y la base de
molienda. Pueden añadirse posteriormente cantidades adiciona-
les de pigmento en forma de suspensiones en disolventes orgá-
30 nicos o como bases de molienda separadas para ajustar el co-

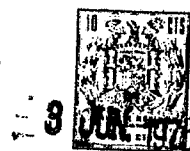


1 lor a voluntad. La viscosidad de la pintura acabada es de-
terminada y ajustada en la forma necesaria para obtener las
propiedades de aplicación deseadas.

5 Alternativamente, la totalidad o una parte del lá-
tex polimérico (preferiblemente neutralizado), el agua, el
co-disolvente orgánico y la amina pueden ser agregados al
polímero en solución y a los pigmentos antes de moler a bo-
llas, con arena o con guijarros. Este procedimiento es emplea-
do ventajosamente para reducir la viscosidad de las bases
10 de molienda preparadas utilizando los polímeros en solución
de peso molecular relativamente alto.

(d) Empleo de las aminas orgánicas

15 Las aminas orgánicas se utilizan para neutralizar los
grupos carboxilo del polímero en solución y con ello hacer-
lo soluble en la dispersión acuosa. También se utilizan pa-
ra mantener el pH de la formulación de pintura acabada por
encima de alrededor de 7, v.g. en el intervalo de 7 a 10,
preferiblemente entre 7 y 9,5 y, con ciertos pigmentos como
20 laminillas de aluminio, preferiblemente entre 7 y 9, para
evitar la reacción prematura de los grupos funcionales del
copolímero acrílico con el agente reticulante de resina amí-
nica. Los expertos en la técnica observarán que, en ciertas
realizaciones, la dispersión de pintura puede prepararse a
un pH fuera del intervalo de pH de aplicación y más tarde
25 ajustar al pH deseado poco antes de ser aplicada. Una parte
de la amina, v.g. preferiblemente entre alrededor del 60 y
100 % de la cantidad químicamente equivalente a la función
carboxilo del polímero, se agrega directamente al polímero
en solución. Es ventajoso emplear una pequeña cantidad adi-
30 cional de amina para elevar el pH del polímero en emulsión



1 a un valor comprendido entre 5 y 10 aproximadamente, preferi-
blemente 5 y 9, antes de acabar la formulación de pintura de
manera que la base de molienda no sea sometida al bajo pH
del medio del látex polimérico (pH alrededor de 2,5).

5 Son aminas adecuadas las aminas que (1) son solubles en
el medio acuoso de la pintura, (2) se ionizan en este medio
acuoso suficientemente para solubilizar al polímero en solu-
ción, (3) cuando se emplean en cantidades adecuadas, se ioni-
zan en este medio acuoso suficientemente para comunicar a la
10 dispersión de pintura un pH de alrededor de 7 como mínimo,
preferiblemente 7,2 o más alto y con ello mantener la velo-
cidad de reacción entre los grupos reactivos de la resina amf
nica (agente reticulante) dentro de valores despreciables
antes del curado y (4) permiten el rápido curado del esmalte
15 al ser calentado. Las aminas adecuadas son las alquil-, alca-
nol- y aril-aminas primarias, secundarias y terciarias. Se
prefieren las alquilaminas y alcanolaminas secundarias y ter-
ciarias con un punto de ebullición comprendido entre 80 y
200°C. A título de ejemplo, podemos citar la N,N-dimetiletan-
20 nolamina, N,N-dietiletanolamina, isopropanolamina, morfolina,
N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-metiletanolamina, 2,6-
dimetilmorfolina, metoxipropilamina y 2-amino-2-metil-1-pro-
panol.

25 (e) Catalizadores

Normalmente no se requieren catalizadores del curado
de las resinas aquí descritas para obtener propiedades satis-
factorias de las películas. Sin embargo, si se desea, con ob-
jeto de reducir la temperatura de cocción de la película o de
mejorar todavía más las propiedades de la película curada,
30 pueden emplearse catalizadores ácidos fuertes en proporciones



1 no superiores al 3 % del peso de la formulación de pintura
acabada total. Estos catalizadores ácidos fuertes pueden ser
introducidos como especies copolimerizables incorporadas a
5 uno o a los dos copolímeros acrílicos, v.g. ácido 2-acril-
amido-2-metilpropanosulfónico, o como aditivo no polimeriza-
ble, v.g. ácido p-toluensulfónico. Sin embargo, en general
se prefiere no agregar estos catalizadores ya que pueden
aumentar la sensibilidad al agua de la película curada y
10 pueden afectar perjudicialmente a la estabilidad en almace-
namiento de la pintura líquida.

(f) Co-disolventes

En las realizaciones en las que se emplea un disol-
vente orgánico volátil como co-disolvente, es decir, efec-
tuándose también la disolución del polímero en solución me-
15 diante el uso de una amina soluble en agua, los disolventes
adecuados para este fin son: alcohol n-propílico, alcohol
isopropílico, butanol, 2-butoxietanol, 2-(2-butoxi)etoxieta-
nol, alcohol n-octílico, dioxano, éter monometílico de eti-
lenglicol, éter monoetílico de etilenglicol, éter monobutí-
20 lico de etilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol,
éter monoetílico de dietilenglicol, éter monoetílico de die-
tilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, acetato de
éter monometílico de etilenglicol, acetato de éter monoetí-
lico de dietilenglicol, etc.

25 DESCRIPCION DETALLADA DEL SEGUNDO METODO GENERAL DE PREPARA-

CION DE LAS PINTURAS AQUI DESCRITAS

(a) Preparación del polímero en solución

En este método, el copolímero soluble en agua se pro-
duce por polimerización en emulsión. Los monómeros funciona-
30 les se mezclan y se hacen reaccionar por polimerización con-



1 venciónal iniciada por radicales libres, en emulsión acuosa,
para obtener el copolímero deseado. El látex de copolímero
con función ácido resultante se convierte en una solución
de polímero por adición de una base apropiada, habitualmen-
5 te amoniaco o una amina orgánica.

En la polimerización en emulsión se emplean agentes
tensoactivos, agentes de transferencia de cadena e iniciado-
res convencionales. La carga de monómeros habitualmente se
emulsiona mediante uno o más compuestos formadores de micelas,
10 constituidos por una parte hidrófoba, tal como un grupo hidro
carbonado conteniendo 6 o más átomos de carbono y una parte
hidrofilica, como grupos hidroxilo, metales alcalinos, grupos
carboxilato amónico, grupos sulfonato, grupos ésteres par-
ciales fosfóricos o sulfúricos o una cadena polietérea. Son
15 ilustrativos de los agentes emulsionantes los sulfonatos de
metales alcalinos y estireno, naftaleno, decilbenceno y dode-
cilbenceno; dodecilsulfato sódico; estearato sódico; oleato
sódico; los alquil-aril-poliéter-sulfatos y fosfatos de so-
dio; los condensados de óxido de etileno y ácidos grasos,
20 alcoholes y mercaptanos de cadena larga y las sales de meta-
les alcalinos de los ácidos rosínicos. Estos materiales y las
técnicas para su empleo en la formación y mantenimiento de
emulsiones son muy conocidos. Sin embargo, como ya se ha se-
ñalado anteriormente, cuando se utiliza la polimerización en
25 emulsión para producir un polímero en solución, no es neces-
ario que el látex resultante sea estable bajo condiciones di-
ferentes de las que se producen al final del proceso de po-
limerización ya que el látex deja de existir como tal des-
pués de que el polímero pasa a solución por neutralización.
30 Para facilitar esta conversión en polímeros en solución, los



1 polímeros preparados por polimerización en emulsión para uso
como polímero en solución normalmente contienen una concen-
tración mayor de grupos carboxilo y una concentración menor
5 de monómeros decididamente hidrófobos, v.g. acrilato de 2-
etilhexilo, con respecto a las concentraciones correspondien-
tes en los polímeros preparados para uso como polímeros en
emulsión. Además, las enseñanzas anteriormente establecidas
aquí con respecto a la elección de iniciadores cuando se pre-
10 paran estos últimos, es decir, el uso de un persulfato de me-
tal alcalino o de amonio como único iniciador de la polime-
rización o como un constituyente de un sistema iniciador mix-
to para evitar la formación de coágulos con el tiempo y ba-
jo diversas condiciones de pH, medio disolvente, etc, son
aplicables cuando el polímero ha de ser convertido en un po-
15 límero en solución. Estos iniciadores pueden ser utilizados
cuando se prepara el polímero en solución por polimerización
en emulsión pero los iniciadores convencionales a base de pe-
róxido son bastante adecuados para ello. Por lo tanto, este
método ofrece una ventaja, en este aspecto, ya que se redu-
20 ce la concentración de contaminantes inorgánicos iónicos, v.g.
iones sulfato, en la formulación de pintura. Puede añadirse
al medio de reacción un agente de transferencia de cadena o
una mezcla de agentes de transferencia de cadena para limitar
el peso molecular del polímero y estos agentes de transferen-
25 cia de cadena son generalmente mercaptanos tales como dodecano-
tiol, bencenotiol, 1-octanotiol, pentanotiol y butanotiol.
Estos son materiales convencionales empleados de forma conven-
cional. El iniciador de la polimerización está constituido
por una o más especies generadoras de radicales libres, solu-
30 bles en agua, como peróxido de hidrógeno o los persulfatos,



1 perboratos, peracetatos y percarbonatos de sodio, potasio o
amonio y similares. Como es sabido, estos iniciadores pueden
ir asociados con sistemas activantes tales como sistemas re-
dox que pueden incorporar agentes reductores suaves, como
5 sulfitos y tiosulfitos y promotores de la reacción redox co-
mo los iones metálicos de transición. Sin embargo, como ya
se ha mencionado, es conveniente mantener una baja concentra-
ción de especies iónicas no poliméricas en la formulación de
pintura acabada con objeto de que la película de pintura cu-
rada pueda presentar una resistencia óptima al agua. Por lo
10 tanto, se prefiere utilizar una concentración mínima de las
sales inorgánicas opcionales como sulfato ferroso, bisulfito
sódico y similares. Los expertos en la técnica observarán que
pueden utilizarse otros agentes emulsionantes, iniciadores de
15 la polimerización y agentes de transferencia de cadena que
sean compatibles con el sistema de polimerización aquí reque-
rido y con la consecución de unas propiedades aceptables de
la película de pintura acabada.

20 (b) Preparación del copolímero en emulsión

El copolímero en emulsión puede ser preparado utilizan-
do los mismos procedimientos antes citados para la prepara-
ción del copolímero en emulsión en la parte (b) del primer mé-
todo general.

25 (c) Formulación de la pintura

La solución de polímero y el látex polimérico prepara-
dos de acuerdo con los procedimientos antes descritos pueden
ser posteriormente convertidos en una pintura utilizando los
mismos procedimientos antes citados para la formulación de la
pintura en la parte (c) del primer método general.
30



1 (d) Empleo de aminas orgánicas

El uso de aminas orgánicas y las aminas que son adecuadas para este uso son iguales en este método general a los anteriormente descritos con detalle en la parte (d) del primer método general.

5

(e) Catalizadores

El uso de catalizadores y los catalizadores que son adecuados para curar las resinas antes descritas e ilustradas más adelante son para este método general los mismos descritos anteriormente con detalle en la parte (d) del primer método general.

10

(f) Co-disolventes

El uso y la elección de co-disolventes para uso con este método general pueden ser iguales a los descritos anteriormente en la parte (f) del primer método general.

15

DESCRIPCION DETALLADA DEL TERCER METODO GENERAL PARA LA PREPARACION DE LAS PINTURAS AQUI DESCRITAS

RACION DE LAS PINTURAS AQUI DESCRITAS

El tercer método general para la preparación de las pinturas aquí descritas es idéntico al primer método general antes descrito con detalle, a excepción de la diferencia que reside en que la totalidad o una parte del agente tensoactivo, es decir, el emulgente, empleado en la preparación del polímero en emulsión es sustituido por un polímero estabilizante, que es idéntico o similar al polímero en solución antes descrito en el primero y segundo métodos generales y empleado como constituyente primario de las pinturas aquí descritas.

20

25

30

El polímero estabilizante del tercer y cuarto métodos generales lleva una función carboxi y es soluble en la fase acuosa de estas dispersiones de pintura y o bien es igual al



1 polímero en solución primario, anteriormente descrito, o si-
milar a dicho polímero en solución y compatible con el sis-
tema. El peso molecular promedio (\bar{M}_n) del polímero estabi-
lizante puede ser igual al del polímero en solución primario,
5 es decir, entre 3000 y 20.000, pero es aconsejable que el pe-
so molecular sea menor que el del polímero en solución prima-
rio. Preferiblemente, el peso molecular promedio de este
tercer copolímero está comprendido aproximadamente entre
3000 y 8000. Su Tg está comprendido entre -15 y 50°C. Cuando
10 se utiliza un polímero estabilizante en lugar del agente ten-
soactivo para preparar el polímero en solución o el polímero
en emulsión, está presente a una concentración comprendida
aproximadamente entre 0,2 y 10, preferiblemente entre 0,5 y
5 por ciento en peso, calculado sobre el peso del polímero
15 que ha de ser preparado.

El polímero estabilizante puede ser preparado por uno
cualquiera de diversos métodos, entre los que se encuentran:
(1) el método utilizado para preparar el polímero en solución
del primer método general de preparación de pintura, es de-
20 cir, polimerización en solución en un disolvente orgánico
miscible o diluible con agua; (2) el método utilizado para
preparar el polímero en solución para el segundo método gene-
ral de preparación de pintura, es decir, polimerización en
emulsión utilizando un emulgente o agente tensoactivo; (3)
25 polimerización en emulsión utilizando, en lugar de un agen-
te tensoactivo, una pequeña cantidad del polímero deseado
procedente de una preparación previa; y (4) un método de po-
limerización en emulsión descrito más adelante, que no emplea
agente tensoactivo ni un polímero soluble en agua en lugar de
30 aquél. En este último caso, se emplean agentes de transferen-



1 cia de cadena e iniciadores de la polimerización convenciona-
les, como se ha descrito antes para la preparación de un po-
límico en solución por polimerización en emulsión. A una mez-
5 cla agitada de iniciador y agua, mantenida a una temperatura
de reacción adecuada, v.g. entre 45 y 95^oC, se añade lenta-
mente una mezcla de monómeros que contiene monómeros con
función carboxi y un agente de transferencia de cadena. Se
prefiere añadir simultáneamente con la mezcla de monómeros
una cantidad adicional de iniciador de la polimerización pa-
10 ra mantener una concentración de iniciador suficiente durante
la polimerización. El látex polimérico así obtenido se filtra
y neutraliza con amoníaco o con una amina soluble en agua pa-
ra hacerlo soluble en agua.

15 DESCRIPCION DETALLADA DEL CUARTO METODO GENERAL PARA LA PRE-
PARACION DE LAS PINTURAS AQUI DESCRITAS

El cuarto método general para la preparación de las
pinturas aquí descritas es idéntico al segundo método gene-
ral antes descrito con detalle, a excepción de la diferencia
de que la totalidad o parte del agente tensoactivo utilizado
20 para preparar el polímero en solución, el polímero en emul-
sión o preferiblemente tanto el polímero en solución como el
polímero en emulsión, se sustituye por un polímero estabili-
zante, como el descrito anteriormente con detalle al tratar
de la descripción del tercer método general.

25 Esta invención será mejor comprendida mediante los
siguientes ejemplos ilustrativos:

EJEMPLO 1

30 Se prepara una composición de revestimiento termocu-
rable, adecuada para la aplicación como capa de acabado en
automóviles, a partir de un látex acuoso de un copolímero



1 acrílico, una solución acuosa de un segundo copolímero acrí-
lico y una resina amínica como agente reticulante, en este
caso una resina de melamina, en la forma indicada a continua-
ción:

5 Etapa I. Preparación del látex de copolímero acrílico

<u>Monómeros y aditivos</u>	<u>Partes en peso</u>
metacrilato de metilo	41
ácido metacrílico	4
acrilato de etilo	35
10 acrilato de butilo	20
1-octanotiol	1
Triton X-200 ⁽¹⁾	1
Triton X-305 ⁽²⁾	4,5
Agua	70
15 sulfato potásico	0,4
<u>Carga al reactor</u>	
agua	30
Triton X-200	2
persulfato potásico	0,1

20 (1) Producto de Rohm and Haas Company, caracterizado
como agente tensoactivo aniónico que contiene 28 % de compo-
nente activo, descrito como la sal sódica de un alquil-aril-
poliéter-sulfonato.

25 (2) Producto de la Rohm and Haas Company, caracteriza-
do como un agente tensoactivo no iónico que contiene 70 % de
componente activo, descrito como un alquilarilpoliéter-alco-
hol con un promedio de 30 unidades de óxido de etileno por
molécula.

30 La carga del reactor se calienta a 50°C en una vasi ja
de reacción provista de agitador, refrigerante de reflujo,



1 tubo de entrada de nitrógeno, embudo de adición y termómetro.
La mezcla de monómeros se combina con los aditivos citados y
se forma una emulsión por agitación. La emulsión de monómero
se agrega a lo largo de un periodo de 4,5 horas. La tempera-
5 tura se mantiene a $50 \pm 5^{\circ}\text{C}$ durante la adición de los monóme-
ros y durante 2 horas después. Se mantiene durante todo el
tiempo una purga de nitrógeno. El látex así formado se enfría
a la temperatura ambiente, se filtra y se formula en pintura
como se describe más adelante. El peso molecular del polímero
10 así preparado (\bar{M}_n) es alrededor de 6000. Su temperatura de
transición vítrea, T_g , es alrededor de 14°C (calculada a par-
tir de la composición monomérica sin tener en cuenta el peso
molecular como en el caso de todos los valores T_g aquí dados).

Etapa II. Preparación del polímero acrílico soluble en agua

<u>Mezcla de monómeros e iniciador</u>	<u>Partes en peso</u>
ácido metacrílico	15,0
metacrilato de metilo	15,0
estireno	20,0
acrilato de butilo	40,0
20 metacrilato de butilo	10,0
peroctoato de terc-butilo	3,5
<u>Carga al reactor</u>	
alcohol isopropílico	45

25 Se añade una mezcla de los monómeros y el iniciador
citados sobre alcohol isopropílico a reflujo, durante un pe-
riodo de 90 minutos. Treinta minutos después de completada la
adición de los monómeros, se añade una carga adicional de ini-
ciador - 0,2 partes de peroctoato de terc-butilo en 5 partes
de alcohol isopropílico. La mezcla de reacción se mantiene a
30 reflujo durante 2 horas más, se enfría a la temperatura am-



1 biente, se neutraliza con un 90 % del peso equivalente cal-
 culado (basado sobre el comonomero con función ácido) de di-
 metiletanolamina y se reduce al 60 % en peso de sólidos con
5 agua. El polímero así preparado tiene un peso molecular
 (\bar{M}_n) de 9200 aproximadamente. La temperatura de transición
 vítrea de este polímero es alrededor de 18°C.

Etapa III. Formulación de la pintura

Se prepara una base de molienda mediante molienda a
guijarros junto con los siguientes materiales:

10

<u>Componentes</u>	<u>Partes en peso</u>
solución de polímero de la Etapa II	5,5
pigmento de dióxido de titanio	13,8
agua	3,3

15 Después se prepara un esmalte mezclando esta base de
 molienda con los siguientes materiales:

20

<u>Componentes</u>	<u>Partes en peso</u>
látex de la Etapa I	42,5
agua	19,0
isopropanol	1,0
propilenglicol	5,1
agente reticulante de melamina, Cymel 300 ⁽¹⁾	4,6
dimetiletanolamina acuosa al 10 %	1,4
ácido p-toluensulfónico acuoso al 10 % ⁽²⁾	3,8

25 (1) Producto de la American Cyanamid Company y una ca-
 lidad comercial de hexametoximetilmelamina

(2) La solución se ajusta a pH 8 por adición de dime-
tilaminoetanol.

30 El esmalte así obtenido se reduce con agua hasta la
 viscosidad de pulverización (20 segundos - cubeta Ford nº 4
 según el método ASTM D-1200), se aplica sobre paneles de ace-



JUN. 1975

1 ro imprimados, es decir, paneles de acero dulce a los que se
 ha aplicado una imprimación normal de automóviles del tipo
 epoxi, por pulverización y se cura durante 20 minutos a
 180°C. La película curada tiene un brillo a 20° de 75, de-
 5 terminado por el método ASTM D-523. Esta película no presen-
 ta ningún cambio de color visible después de sumergirla en
 agua a 32°C durante 240 horas. Esta película presenta una ex-
 celente resistencia a los disolventes. La flexibilidad y la
 dureza de la película son adecuadas para las capas de acaba-
 10 do de automóviles.

EJEMPLO 2

Se repiten los procedimientos del Ejemplo 1 con las
 siguientes diferencias: (1) la emulsión de monómeros de la
 Etapa I se prepara a partir de los monómeros reaccionantes
 15 y el agente de transferencia de cadena siguientes, siendo to-
 dos los demás materiales empleados en la preparación del lá-
 tex de la misma clase y en la misma cantidad que en el Ejem-
 plo 1:

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
20 metacrilato de metilo	49,0
ácido metacrílico	5,0
acrilato de etilo	16,0
acrilato de butilo	30,0
25 1-octanotiol	0,4

El peso molecular de este polímero (\bar{M}_n) es alrededor
 de 13.300 y tiene una temperatura de transición vítrea de
 unos 20°C.

Se formula una pintura de acuerdo con los procedimien-
 30 tos del Ejemplo 1, utilizando los siguientes componentes:



JUN. 1973

1	<u>Componentes</u>	<u>Partes en peso</u>	
		<u>Base de mo- lienda</u>	<u>Alarga- miento</u>
	látex de la Etapa I	-	44,0
	solución de polímero de la Etapa II	5,5	-
5	pigmento de dióxido de titanio	16,5	-
	agua	4,0	21,0
	dimetilaminoetanol acuoso al 10 %	-	4,0
	alcohol isopropílico	-	5,0
	n-butanol	-	4,0
10	Cymel 300 ⁽¹⁾	-	6,0

(1) Definido en el Ejemplo 1.

15 La pintura resultante se ajusta a una viscosidad de 25 segundos en la cubeta Ford nº 4 por adición de agua, se aplica a paneles de acero imprimados y se somete a un ciclo de cocción de 20 minutos, a temperaturas que van ascendiendo desde 80°C hasta 180°C y permanecen a 180°C durante unos 10 minutos.

EJEMPLO 3

20 Se repiten los procedimientos del Ejemplo 2 con la única diferencia de que, en la preparación del polímero en emulsión de la Etapa I, la emulsión de monómero se prepara a partir de los monómeros reaccionantes y del agente de transferencia de cadena siguientes, siendo todos los demás materia-
25 les empleados en la preparación del látex iguales en tipo y cantidad a los de los Ejemplos 1 y 2.

30	<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
		49,0
	metacrilato de metilo	5,0
	ácido metacrílico	16,0
	acrilato de etilo	30,0
	acrilato de butilo	0,2
	1-octanotiol	



1 El peso molecular de este polímero (\bar{M}_n) es alrededor de 17.500 y su Tg es alrededor de 20°C.

EJEMPLO 4

5 Se repiten los procedimientos del Ejemplo 2 con la única diferencia de que, en la preparación del polímero en emulsión de la Etapa I, se utilizan 0,1 partes en peso de 1-octanotiol, siendo todos los demás materiales empleados en la preparación del látex iguales en tipo y cantidad a los del Ejemplo 2.

10 El peso molecular de este polímero (\bar{M}_n) es alrededor de 24.000 y su Tg es alrededor de 20°C.

EJEMPLO 5

15 Se repiten los procedimientos del Ejemplo 2 con la diferencia de que, en la preparación del polímero en emulsión en la Etapa I, la emulsión de monómero se prepara a partir de los monómeros reaccionantes y del agente de transferencia de cadena siguientes, siendo todos los demás materiales empleados en la preparación del látex iguales en tipo y cantidad a los de los Ejemplos 1 y 2.

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
metacrilato de metilo	50,0
ácido metacrílico	5,0
acrilato de etilo	35,0
acrilato de butilo	10,0
25 1-octanotiol	0,4

El peso molecular de este polímero (\bar{M}_n) es alrededor de 13.000 y su Tg es alrededor de 32°C.

EJEMPLO 6

30 Se repiten los procedimientos del Ejemplo 2 con la única diferencia de que, en la preparación del polímero en emul-



1 Carga al reactor

agua	60,0
Triton X-200 ⁽¹⁾	1,7
persulfato potásico	0,1

- 5 (1) Definido en el Ejemplo 1
 (2) Definido en el Ejemplo 1.

10 La carga del reactor se calienta rápidamente a ebullición y se enfría a 95°C. Se mezclan los monómeros reaccionantes con los aditivos de la lista y se forma una emulsión por agitación. Después la emulsión de monómero se añade a la carga del reactor caliente durante un periodo de 2 horas. La temperatura se mantiene a unos 90°C durante la adición de la emulsión de monómeros y después durante 2 horas más. El látex se enfría a la temperatura ambiente, se filtra y se formula como una pintura como se describe a continuación. Este polímero tiene un peso molecular promedio (\bar{M}_n) de 10.000 aproximadamente y una Tg de unos 15°C.

15 Etapas II. Preparación de un polímero acrílico soluble en agua

20 Se prepara un copolímero acrílico soluble en agua a partir de los siguientes materiales:

<u>Mezcla de monómeros e iniciador</u>	<u>Partes en peso</u>
estireno	15,0
metacrilato de hidroxipropilo	10,0
ácido acrílico	8,0
25 metacrilato de butilo	37,0
acrilato de 2-etilhexilo	20,0
metacrilato de metilo	10,0
perbenzoato de terc-butilo	3,0
<u>Carga al reactor</u>	
30 2-(2-butoxi)etanol	43



JUN 1978

1

5

10

15

20

25

30

La carga del reactor se calienta a 130°C bajo atmósfera de nitrógeno. Se añade la mezcla de monómeros e iniciador durante un periodo de 2,5 horas. La temperatura se mantiene a unos 130°C durante la adición de los monómeros y durante 2,5 horas después. La solución de polímero obtenida se enfría a la temperatura ambiente, se neutraliza con el 90 % del peso equivalente calculado (basado sobre el comonómero con función ácido) de dimetilaminoetanol y se reduce al 60 % de sólidos con agua. Este polímero tiene un peso molecular promedio (\bar{M}_n) de 5000 aproximadamente y su Tg es alrededor de 17°C.

Etapas III. Formulación de la pintura

Se prepara una base de molienda por molienda a bolas de los siguientes materiales:

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
polímero de la Etapa II	76,5
pigmento de dióxido de titanio	180,5
agua	40,0

Se formula un esmalte mezclando esta base de molienda con los siguientes materiales:

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
Cymel 301 ⁽¹⁾	69,5
n-butanol	55,5
2-(2-butoxi)etanol	20,8
látex de la Etapa I	382,0
dimetilaminoetanol acuoso al 10 %	41,7
agua	133,5

(1) Calidad comercial de hexametoximetilmelamina comercializada por American Cyanamid Company.

La pintura así obtenida se reduce con agua a la vis-



JUN 1975

1 cosidad de pulverización (17 segundos, cubeta Ford nº 4),
 se aplica a paneles de acero imprimados y se somete a un ciclo de cocción de 30 minutos que comprende 10 minutos durante los cuales la temperatura asciende desde 80° hasta 160°C
 5 durante los 10 primeros minutos y permanece a 160°C durante 10 minutos. La película curada tiene a 20° un brillo de 80, no es afectada por el xileno (1 minuto de exposición) ni por exposición al agua a 32°C durante 240 horas.

EJEMPLO 8

10 Se repiten los procedimientos del Ejemplo 7 con la única diferencia de que, en la preparación del polímero en emulsión de la Etapa I, la emulsión de monómero se prepara a partir de los monómeros reaccionantes y del agente de transferencia de cadena siguientes, siendo todos los demás materiales empleados en la preparación del látex iguales en tipo y
 15 cantidad a los de los Ejemplos 1 y 2.

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
estireno	20,0
ácido metacrílico	15,0
20 acrilato de butilo	55,0
metacrilato de butilo	10,0
ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico	1,0
1-octanotiol	0,7

25 Este polímero tiene un peso molecular promedio (\bar{M}_n) de 8000 aproximadamente y una Tg de -5°C aproximadamente.

EJEMPLO 9

Se prepara una composición de revestimiento termocurable, de la siguiente forma:

30

--



1 Etapa I. Preparación de látex de copolímero acrílico

<u>Monómeros y aditivos</u>	<u>Partes en peso</u>
metacrilato de metilo	48,0
ácido metacrílico	7,0
5 acrilato de etilo	35,0
acrilato de butilo	10,0
1-octanotiol	0,4
Triton X-200 ⁽¹⁾	1,0
Triton X-305 ⁽²⁾	4,5
10 agua	90,
persulfato amónico	0,4
<u>Carga al reactor</u>	
agua	30
Triton X-200 ⁽¹⁾	2
15 persulfato amónico	0,1

(1) Definido en el Ejemplo 1

(2) Definido en el Ejemplo 1.

Se repiten los procedimientos de la Etapa I, Ejemplo 1, para producir un látex con un 40 % de sólidos. Este polímero tiene un peso molecular promedio (\bar{M}_n) de 13.000 aproximadamente y una Tg de 32°C aproximadamente.

20 Etapa II. Preparación de polímero acrílico soluble en agua

Se repiten los procedimientos de la Etapa II, Ejemplo 7.

25 Etapa III. Formulación de la pintura

Se prepara una base de molienda moliendo a guijarros los siguientes materiales:

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
solución de polímero de la Etapa II	11,0
30 Cymel 300 ⁽¹⁾	8,0



1	<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
	pigmento de dióxido de titanio	19,7
	isopropanol	4,0
	n-butanol	5,0
5	agua	6,0

(1) Definido en el Ejemplo 1.

Se prepara un esmalte mezclando esta base de molien-
da con los siguientes materiales:

	<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
10	látex de la Etapa I	55,0
	dimetiletanolamina acuosa al 10 %	4,0
	agua	13,0
	ácido p-toluensulfónico acuoso al 10 % (neutralizado con dimetiletanolamina)	0,6

15 EJEMPLO 10

Se repiten los procedimientos del Ejemplo 1 con la
única diferencia de que, en la preparación del polímero solu-
ble de la Etapa II, se emplean 2,5 partes de perbenzoato de
terc-butilo en lugar de 3,5 partes de peroctoato de terc-buti-
20 lo. El polímero así obtenido tiene un peso molecular promedio
(\bar{M}_n) de 10.500 aproximadamente.

EJEMPLO 11

Se repiten los procedimientos del Ejemplo 7 con la úni-
ca diferencia de que, en la preparación del polímero soluble
de la Etapa II, se emplean tres partes de peroctoato de terc-
25 butilo en lugar de tres partes de perbenzoato de terc-butilo.
El polímero así obtenido tiene un peso molecular promedio
(\bar{M}_n) de 6000 aproximadamente.

EJEMPLO 12

30 Se repiten los procedimientos del Ejemplo 9 con la di-



1 ferencia de que la resina soluble en agua de la Etapa II se
prepara a partir de los siguientes materiales:

	<u>Monómeros reaccionantes e iniciador</u>	<u>Partes en peso</u>
5	metacrilato de hidroxipropilo	10
	ácido acrílico	8
	estireno	25
	acrilato de 2-etilhexilo	26
	metacrilato de butilo	26
10	perbenzoato de terc-butilo	3
	<u>Carga al reactor</u>	
	2-butoxietanol	43

15 La polimerización se realiza a temperaturas comprendi-
das entre 120 y 135°C. El polímero tiene un peso molecular
promedio (\bar{M}_n) de 6000. aproximadamente.

EJEMPLO 13

Se repiten los procedimientos del Ejemplo 12 con la
diferencia de que se emplean 5 partes de acrilonitrilo en
lugar de 5 partes de estireno.

EJEMPLO 14

20 Se repiten los procedimientos del Ejemplo 7 con la di-
ferencia de que la resina soluble en agua se prepara a partir
de:

	<u>Monómeros reaccionantes e iniciador</u>	<u>Partes en peso</u>
25	metacrilato de metilo	50
	acrilato de etilo	42
	ácido metacrílico	8
	peroxoato de terc -butilo	3,5
30	<u>Carga al reactor</u>	
	isopropanol	45



1 La polimerización se lleva a cabo a reflujo siguiendo los procedimientos de la Etapa II del Ejemplo 1. El peso molecular promedio (\bar{M}_n) de este polímero es alrededor de 9.000.

5 EJEMPLO 15

Se repiten los procedimientos del Ejemplo 7 con la diferencia de que la resina soluble en agua se prepara a partir de los siguientes materiales:

<u>Monómeros reaccionantes e iniciador</u>	<u>Partes en peso</u>
10 ácido metacrílico	18
acrilato de butilo	55
metacrilato de metilo	27
AIBN ⁽¹⁾	3
15 <u>Carga al reactor</u>	
isopropanol	45

(1) 2,2'-azo-bis(2-metilpropionitrilo).

La polimerización se efectúa a reflujo siguiendo los procedimientos de la Etapa II del Ejemplo 1. El polímero así obtenido tiene un peso molecular promedio de 5000 aproximadamente y una Tg de 2°C.

20 EJEMPLO 16

Se repiten los procedimientos del Ejemplo 15 con la diferencia de que la resina soluble se prepara a partir de los siguientes materiales:

<u>Monómeros reaccionantes e iniciador</u>	<u>Partes en peso</u>
25 metacrilato de hidroxipropilo	10
ácido metacrílico	10
acrilato de butilo	55
30 metacrilato de metilo	25



1	<u>Monómeros reaccionantes e iniciador</u>	<u>Partes en peso</u>
	AIBN	4
	<u>Carga al reactor</u>	
5	isopropanol	45

El polímero así obtenido tiene un peso molecular promedio (\bar{M}_n) de 4000 aproximadamente y su Tg es alrededor de -1°C.

EJEMPLO 17

10 Se repiten los procedimientos del Ejemplo 15 con la diferencia de que la resina soluble en agua se prepara a partir de:

	<u>Monómeros reaccionantes e iniciadores</u>	<u>Partes en peso</u>
15	metacrilato de hidroxipropilo	5
	ácido metacrílico	10
	N-metilolacrilamida	3
	metacrilato de metilo	37
	acrilato de butilo	30
20	metacrilato de butilo	20
	peroctoato de terc-butilo	3
	<u>Carga al reactor</u>	
	isopropanol	45

EJEMPLO 18

25 Se repiten los procedimientos del Ejemplo 1 con la diferencia de que la relación de polímero obtenido a partir de látex de la Etapa I a polímero en solución de la Etapa II se modifica como sigue:

30 -----



1

Partes en peso

<u>Polímero</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
polímero procedente del látex	92	85	75	65	50	35
polímero procedente de la solución	8	15	25	35	50	65

5

Los revestimientos B, C y D presentan un brillo (igual o superior a 70 a 20°) y un aspecto aceptables y son casi equivalentes en cuanto a su tendencia a desprenderse y chorrrear durante la aplicación por pulverización. El revestimiento A es marginalmente aceptable, presenta un brillo menor (65-70 a 20°). Los revestimientos E y F son inferiores a los revestimientos B-D; tienen un brillo excelente pero presentan una mayor tendencia a desprenderse durante la aplicación por pulverización y durante el curado, para un espesor dado de la película húmeda, presentan una vesiculación del disolvente considerablemente mayor que los revestimientos A-D.

10

15

EJEMPLO 19

Se repiten los procedimientos del Ejemplo 1 con las diferencias de que la formulación de pintura es la siguiente:

20

<u>Base de molienda</u>	<u>Partes en peso</u>
solución de polímero de la Etapa II	5,5
pigmento de dióxido de titanio	13,8
agua	3,3
<u>Otros componentes</u>	
látex de la Etapa I	42,5
agua	20,0
isopropanol	1,3
n-butanol	5,0
Resimene X-735 ⁽¹⁾	7,2
dimetiletanolamina acuosa al 10 %	1,4

25

30

(1) Producto de la Monsanto Company y una resina de



1 melamina metilada reducible con agua suministrada al 80 % de sólidos en isopropanol.

Este esmalte se cura cociéndolo a 140°C durante 20 minutos.

5 En los 19 ejemplos anteriores, la pintura al agua ha sido formulada a partir de una resina amínica como agente reticulante, un látex de polímero sintético y un polímero soluble en la fase acuosa, siendo preparado este último por polimerización en solución en un alcohol o en un disolvente orgánico similar diluible con agua. Todas estas pinturas retienen algo de este disolvente.

10 En los 8 ejemplos inmediatamente siguientes, tanto la resina en solución como la resina en emulsión son preparadas por polimerización en emulsión. Las pinturas así preparadas están exentas de disolvente orgánico a no ser que este disolvente se agregue deliberadamente.

EJEMPLO 20

Etapa I. Preparación del polímero en solución

20 Se prepara un copolímero acrílico soluble en la fase acuosa de la pintura al agua de la que más tarde pasa a formar parte, a partir de los siguientes materiales en la forma después descrita:

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
25 metacrilato de metilo	45,0
ácido metacrílico	15,0
acrilato de butilo	40,0
agua	90,0
Triton X-200 ⁽¹⁾	1,15
Triton X-305 ⁽²⁾	3,58
30 persulfato potásico	0,4



1 1-octanotiol 1,5

Carga al reactor

agua 60,0

Triton X-200⁽¹⁾ 1,67

5 persulfato potásico 0,1

(1) Definido en el Ejemplo 1

(2) Definido en el Ejemplo 2.

La carga del reactor se calienta rápidamente a ebullición y se enfría a 95°C. Se forma una emulsión de monómeros a partir de los materiales anteriores mezclando y agitando. La emulsión de monómeros se agrega a la carga caliente del reactor durante un periodo de 2 horas. La temperatura se mantiene a 90° ± 5°C durante todo el periodo de adición de los monómeros y durante 2 horas después de completada la adición.

El 2-(dimetilamino)etanol se agrega en una cantidad equivalente al monómero ácido incorporado al polímero y el contenido en sólidos se reduce con agua hasta el 30 % en peso. El peso molecular promedio del polímero (\bar{M}_n) es alrededor de 5000 y la Tg se calcula en 25°C.

20 Etapa II. Preparación del polímero en emulsión

Se prepara un polímero en emulsión siguiendo el procedimiento de la Etapa I a partir de los siguientes monómeros reaccionantes y agente de transferencia de cadena, siendo todos los demás materiales empleados en la preparación de este látex iguales en tipo y cantidad a los del Ejemplo 1.

Materiales

Partes en peso

metacrilato de metilo 48,0

ácido metacrílico 7,0

acrilato de etilo 35,0

30 acrilato de butilo 10,0



1 1-octanotiol 0,4

El peso molecular promedio de este copolímero es alrededor de 10.000 y tiene una Tg de 40°C aproximadamente.

5 Etapa III. Formulación de la pintura (exenta de disolvente orgánico)

Se prepara una base de molienda moliendo a guijarros los siguientes materiales mezclados:

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
solución de polímero de la Etapa I	18,4
10 Cymel 300 ⁽¹⁾	6,7
Pigmento de dióxido de titanio	16,5
agua	8,3

(1) Definido en el Ejemplo 1.

15 Se formula un esmalte mezclando entre sí los siguientes materiales:

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
látex de la Etapa II	46,0
2-(dimetilamino)etanol acuoso al 10 %	3,3
20 ácido p-toluensulfónico acuoso al 10 % (neutralizado con 2-(dimetilamino)etanol)	0,8
base de molienda	49,9

25 La viscosidad de la pintura se ajusta a 17-20 segundos (cubeta Ford nº 4) y se pulveriza sobre paneles de acero imprimados. Los paneles se cuecen durante 25 minutos. La temperatura de cocción al principio es de 80°C. Esta temperatura se aumenta gradualmente hasta 180°C y se mantiene a 180°C durante un periodo de 10 minutos. Los paneles resultantes quedan provistos de un revestimiento con excelentes brillo y resistencia a los disolventes orgánicos (un minuto de exposición al xileno). El aspecto y la dureza no varían aprecia-

30



1 blemente cuando se sumergen en agua a 32°C.

EJEMPLO 21

5 Se repiten los procedimientos del Ejemplo 20 con las siguientes diferencias: (1) los monómeros reaccionantes y el agente de transferencia de cadena utilizados en la emulsión de monómeros de la Etapa II son los siguientes:

<u>Monómeros reaccionantes y agente de transferencia de cadena</u>	<u>Partes en peso</u>
metacrilato de metilo	49,0
10 ácido metacrílico	5,0
acrilato de butilo	30,0
acrilato de etilo	16,0
1-octanotiol	0,1

15 y (2) la carga del reactor se calienta hasta 55° ± 5°C purgando con nitrógeno. Se agregan los monómeros emulsionados durante un periodo de 4 horas. La reacción se prosigue durante otras 2 horas, manteniendo la temperatura a 55° ± 5°C. El látex así obtenido se enfría, se filtra y se utiliza en la formulación de un esmalte al agua como en el Ejemplo 20.

20 EJEMPLO 22

25 Se prepara una serie de polímeros diluibles en agua con en la Etapa I del Ejemplo 20 y se emplean en lugar del polímero diluible con agua de la Etapa I, Ejemplo 20, en la pintura al agua descrita en dicho Ejemplo 20. Los procedimientos de preparación son los mismos utilizados en la Etapa I del Ejemplo 20. Los materiales empleados en la preparación de estos "polímeros en solución" y los pesos moleculares y las temperaturas de transición vítrea de los copolímeros resultantes se dan a continuación:

30



1	<u>Materiales</u>	<u>Designación del polímero</u>				
		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
	estireno		25			
	metacrilato de metilo	50		45	35	35
5	ácido metacrílico	10	15	15	15	15
	acrilato de butilo	30	25	40	50	50
	acrilato de etilo	10				
	metacrilato de butilo		35			
	Triton X-200	2,8				2,8
10	Triton X-305	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
	Aerosol 22 ⁽¹⁾		2,4	2,4	2,4	
	1-octanotiol	1	1,5	2	1,5	1
	<u>Propiedades del polímero</u>					
	(\bar{M}_n)	7500	5400	4000	5400	7500
15	Tg, °C	-8	16	25	8	8

(1) Aerosol 22 es un producto de la American Cyanamid Company.

EJEMPLO 23

20 Se prepara una serie de polímeros en emulsión como en la Etapa II del Ejemplo 20 y se emplean en lugar del polímero en emulsión de la Etapa II, Ejemplo 20. Los procedimientos son los mismos utilizados en dicha Etapa II del citado Ejemplo 20. Los materiales empleados en la preparación de estos "polímeros en emulsión" y los pesos moleculares y las temperaturas de transición vítrea de los copolímeros resultantes se encuentran en la siguiente tabla:

30



Designación del polímero

Materiales	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Estireno	20	25	25	20	20	20	20	20	20
Metacrilato de metilo	25		25						
Acido metacrilico	7	10	7	7	13	15		15	15
Acido acrilico							22		
Acrilato de butilo	23	15	20	23	50	55	50	55	50
Metacrilato de butilo	25	50	40	25	17	10	10	10	15
Metacrilato de hidroxipropilo			8				18		
Acido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico									
Triton X-200				2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	1 1
Triton X-302	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	2,9 2,9
Aerosol 22	2,4	2,4	2,4						3,6 3,6
1-Octanotiol	0,2	1	0,4	0,4	0,7	0,7	0,7	0,7	0,5 0,8

Propiedades del polímero

(\bar{M}_n)	17.500	7500	13.500	14.000	8.000	8.000	8.000	10.000	7600
Tg, °C	33	31	27	33	-2	-5	-6	-5	0

1

5

10

15

20

25

30



Designación del polímero

A	B	C	D	E	F	G	H	I
20	25	25	20	20	20	20	20	20
25		25						
7	10	7	7	13	15		15	15
						22		
23	15	20	23	50	55	50	55	50
25	50	40	25	17	10	10	10	15
		8				18		
							1	1
			2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
2,4	2,4	2,4						
0,2	1	0,4	0,4	0,7	0,7	0,7	0,5	0,8
17.500	7500	13.500	14.000	8000	8.000	8.000	10.000	7600
33	31	27	33	-2	-5	-6	-5	0

sulfónico



1

EJEMPLO 24

Se prepara un esmalte al agua mezclando los siguientes materiales:

	<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
5	Base de molienda (preparada por molienda a guijarros)	
	polímero (polímero en solución) de la Etapa I, Ejemplo 20	18,8
	Cymel 300 ⁽¹⁾	4,6
	pigmento de dióxido de titanio	16,9
10	agua	7,3

(1) Definido en el Ejemplo 1.

Otros materiales (para alargar)

	polímero (polímero en emulsión del Ej. 21)	47,0
	2-(dimetilamino)etanol acuoso al 10 %	4,4
15	ácido p-toluensulfónico acuoso al 10 % (neutralizado con 2-(dimetilamino)etanol)	1,0

El esmalte anterior se pulveriza sobre paneles de acero imprimado y se cuece durante 25 minutos. La temperatura inicial de cocción es 80°C y esta se eleva gradualmente hasta 180°C, la cual se mantiene durante 10 minutos. El aspecto del panel cocido y las propiedades del revestimiento cocido son esencialmente iguales a los obtenidos en el Ejemplo 20.

EJEMPLO 25

Se prepara un esmalte al agua mezclando los siguientes materiales:

	<u>Base de molienda (preparada por molienda a bolas)</u>	<u>Partes en peso</u>
	polímero "D" del Ejemplo 22 (polímero en solución)	18,5
	Cymel 301 ⁽¹⁾	7,6
30	pigmento de dióxido de titanio	16,5
	agua	8,4



JUN 1973

1

Otros materiales (para alargar)

polímero "G" del Ejemplo 23 (polímero en emulsión) 46,1

2-(dimetilamino)etanol acuoso al 10 % 2,9

5

(1) Producto de la American Cyanamid Company y una calidad comercial de hexametoximetilmelamina.

10

Este esmalte se ajusta a una viscosidad de 17-20 segundos (cubeta Ford nº 4), añadiendo agua y se pulveriza sobre paneles de acero imprimado. Los paneles de acero revestidos se cuecen a 160°C durante 25 minutos. Los revestimientos cocidos presentan buen brillo, buena resistencia a los disolventes y retienen su brillo y su dureza después de sumergirlos en agua a 32°C durante 240 horas.

EJEMPLO 26

15

Se prepara un esmalte al agua mezclando los siguientes materiales:

Base de molienda (preparada por molienda a bolas) Partes en peso

polímero "A" del Ejemplo 22 (polímero en solución) 14,8

20

Cymel 300⁽¹⁾ 4,5

pigmento de dióxido de titanio 17,7

agua 9

Otros materiales (para alargar)

25

polímero "A" del Ejemplo 23 (polímero en emulsión) 49,4

2-(dimetilamino)etanol acuoso al 10 % 3,6

ácido p-toluensulfónico acuoso al 10 % 11

(1) Definido en el Ejemplo 1.

30

Este esmalte se ajusta a una viscosidad de 20 segundos (cubeta Ford nº 4) añadiendo agua y se pulveriza sobre paneles de acero imprimado. Estos revestimientos se cuecen duran-



1972

1 te 25 minutos. La temperatura de cocción inicial es de 80°C y se eleva gradualmente hasta 180°C donde se mantiene durante 10 minutos como mínimo. Estos revestimientos presentan buenas propiedades físicas.

5

EJEMPLO 27

Se prepara un esmalte al agua mezclando los siguientes materiales:

<u>Base de molienda (preparada por molienda a bolas)</u>	<u>Partes en peso</u>
10 polímero "B" del Ejemplo 22 (polímero en solución)	12,4
pigmento de dióxido de titanio	16,3
Cymel 301 ⁽¹⁾	8,3
agua	8,3

(1) Definido en el Ejemplo 25.

15

Otros materiales (para alargar)

polímero "I" del Ejemplo 23 (polímero en emulsión)	45,6
2-(dimetilamino)etanol al 10 %	9,1

20

Este esmalte se ajusta a una viscosidad de 20 segundos (cubeta Ford nº 4) añadiendo agua y se pulveriza sobre paneles de acero imprimados. Los paneles revestidos se cuecen a 160°C durante 25 minutos. Los revestimientos así obtenidos presentan un excelente brillo de 80 a 20° y buena resistencia a los disolventes.

25

Los siguientes ejemplos ilustran métodos donde las pinturas de esta invención se preparan empleando en lugar del agente tensoactivo utilizado en los ejemplos anteriores un polímero estabilizante que es un polímero en solución, es decir, un polímero que es soluble en la fase acuosa de la pintura al agua. Como ya se ha mencionado, este polímero estabili-

30



1 zante puede ser igual al polímero en solución que forma el
constituyente primario de la pintura o puede diferenciarse
del mismo siempre que sea reticulable con otro polímero u
otro agente reticulante en el sistema y que por lo demás sea
5 compatible con el sistema. El peso molecular promedio del po-
límero estabilizante puede ser igual al del polímero primario
en solución pero preferiblemente tiene un peso molecular me-
nor y todavía mejor tiene un peso molecular promedio (\bar{M}_n)
comprendido entre 3000 y 8000 aproximadamente. El polímero
10 estabilizante normalmente estará presente en una proporción
comprendida aproximadamente entre 0,5 y 10 % en peso, calcu-
lada sobre los pesos combinados de los polímeros polimeriza-
dos en emulsión en la pintura.

EJEMPLO 28

15 Se prepara una pintura al agua por el método siguiente:

Etapas I. Preparación del polímero estabilizante

En un reactor se cargan 200 partes de agua. La carga
del reactor se calienta a ebullición y después se enfría a
95°C. A la carga del reactor se añade la Solución A, una so-
20 lución de 0,1 partes de persulfato amónico en 0,8 partes de
agua. Se prepara otra solución, denominada en lo que sigue
Solución B, a partir de 0,4 partes de persulfato amónico en
2,5 partes de agua. Se forma una mezcla de monómeros reaccio-
nantes y agente de transferencia de cadena a partir de los
25 siguientes materiales:

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
metacrilato de metilo	35
ácido metacrílico	15
acrilato de butilo	50
30 1-octanotiol	2



1 La mezcla de monómeros y la Solución B se cargan simultáneamente en el reactor por adición por incrementos durante un periodo de 2 horas. La temperatura de la mezcla de reacción se mantiene durante 3 horas después de la adición
5 de la última de las sustancias reaccionantes. El látex así obtenido se enfría a la temperatura ambiente y se filtra. El polímero así obtenido, en adelante denominado polímero estabilizante I, se neutraliza después con 2-(dimetilamino)etanol en una cantidad equivalente al contenido en monómero ácido
10 del polímero. Se obtiene una solución transparente.

Etapas II. Preparación del polímero en emulsión

Se produce un polímero en emulsión preparando primero lo siguiente: (1) en el reactor se cargan 200 partes de agua y 4,25 partes del polímero estabilizante de la Etapa I;
15 (2) se mezclan íntimamente los siguientes materiales:

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
estireno	20,0
ácido metacrílico	15,0
acrilato de butilo	55,0
20 metacrilato de butilo	10,0
1-octanotiol	0,6

(3) se disuelven 0,5 partes de persulfato amónico y 1 parte de ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico en 2,5 partes de agua; y (4) se disuelven 0,2 partes de persulfato amónico en 5 partes de agua. Después de realizar estas preparaciones, se prepara el polímero en emulsión utilizando el procedimiento y las condiciones empleados para preparar el polímero estabilizante de la Etapa I. En este caso el orden de
25 adición de los cuatro componentes antes citados es el siguiente: Se añade (4) a (1) en el reactor y (2) y (3) se añaden

30



1 den simultáneamente a la mezcla de (1) y (4).

Etapa III. Preparación del polímero en solución

Se repiten los procedimientos y las etapas de la Etapa II de este ejemplo empleando los siguientes monómeros reaccionantes:

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
metacrilato de metilo	35
ácido metacrílico	15
acrilato de butilo	50
1-octanotiol	1

Después de enfriar y filtrar este látex, se neutraliza con 2 - (dimetilamino)etanol en cantidad equivalente al constituyente ácido metacrílico del polímero.

Etapa IV. Preparación del esmalte al agua híbrido exento de agente tensoactivo y exento de disolvente orgánico

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
polímero en solución procedente de la Etapa III	14,1
Cymel 300	6,5
dióxido de titanio	16,1
agua	6,4

Los materiales anteriores se muelen a bolas durante 16 horas y se mezclan (alargan) con los siguientes materiales:

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
látex de la Etapa II (incluye el polímero en emulsión y el polímero estabilizante I)	47,3
2-(dimetilamino)etanol acuoso al 10 %	9,6



1 El esmalte así preparado se ajusta a una viscosidad de
17-20 segundos (cubeta Ford nº 4) por adición de agua. Se pul-
veriza sobre paneles de acero imprimado y se cuece durante
25 minutos a 160°C. Los revestimientos así obtenidos presen-
5 tan buen aspecto, buen brillo y buena resistencia a los di-
solventes.

EJEMPLO 29

Se prepara un esmalte al agua por el método siguiente:

10 Etapa I. Preparación de látex (incluye el polímero estabili-
zante y el polímero en emulsión)

(1) En un reactor se cargan 127 partes de agua y 2
partes del polímero estabilizante preparado en la Etapa I del
Ejemplo 28.

15 (2) Se mezclan íntimamente los siguientes monómeros
reaccionantes y agente de transferencia de cadena.

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
estireno	20,0
metacrilato de hidroxipropilo	14,0
ácido metacrílico	6,0
20 acrilato de butilo	30,0
metacrilato de butilo	30,0
1-octanotiol	0,6

(3) Se disuelven 0,5 partes de persulfato amónico
en 16,7 partes de agua.

25 (4) Se disuelven 0,1 partes de persulfato amónico
en 16,7 partes de agua.

30 La carga del reactor se calienta a ebullición y se en-
fría a 95°C. Después se carga en el reactor la solución de
(4), se añaden al medio de reacción 0,45 partes de la mez-
cla de monómeros de (2) y la temperatura se mantiene a 95°C



1 sin añadir más sustancias reaccionantes durante 15 minutos.
La porción restante de la mezcla de monómeros se agrega poco
a poco, simultáneamente con la solución de (3), durante un
5 período de 2-3 horas, mientras se mantiene la misma tempe-
ratura. La temperatura se mantiene a 95°C durante 2 horas
después de haber completado la adición de los monómeros. El
látex así obtenido se enfría y filtra.

Etapa II. Formulación del revestimiento

10 El látex obtenido en la Etapa I de este ejemplo se
sustituye por el látex de la Etapa II del Ejemplo 28 y se
prepara un esmalte al agua utilizando los procedimientos y
los otros ingredientes empleados para preparar el esmalte
al agua del Ejemplo 28.

EJEMPLO 30

15 Se repiten los procedimientos del Ejemplo 28 con la
diferencia de que la resina en solución (Etapa III) se prepa-
ra a partir de los siguientes materiales:

(1) En el reactor se cargan 119 partes de agua y
1,8 partes del polímero estabilizante preparado en la Etapa
20 I del Ejemplo 28.

(2) Se mezclan íntimamente los monómeros reaccionan-
tes y el agente de transferencia de cadena siguientes:

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
metacrilato de butilo	10,0
25 metacrilato de metilo	35,0
ácido metacrílico	15,0
acrilato de butilo	40,0
1-octanotiol	1,3

30 (3) Se disuelven 0,5 partes de persulfato amónico
en 25 partes de agua.



1 (4) Se disuelven 0,2 partes de persulfato amónico en 5 partes de agua.

5 Después de haber llevado a cabo los procedimientos de preparación del látex del Ejemplo 28 y haber enfriado y filtrado el látex resultante, el polímero se neutraliza con una amina soluble en agua como en los ejemplos anteriores.

EJEMPLO 31

10 Se prepara un esmalte al agua híbrido, exento de agente tensoactivo, que contiene disolvente orgánico, utilizando los procedimientos de formulación de la Etapa IV del Ejemplo 28, con las siguientes diferencias:

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
polímero en solución del Ejemplo 1, Etapa II	7,6
15 Cymel 301 ⁽¹⁾	7,0
dióxido de titanio	17,4
isopropanol	2,8
n-butanol	3,5
20 látex del Ejemplo 28, Etapa II (polímero en emulsión más polímero estabilizante I)	51,3
2-(dimetilamino)etanol acuoso al 10 %	10,4

(1) Definido en el Ejemplo 25.

25 El esmalte se ajusta con agua a una viscosidad de 20 segundos (cubeta Ford nº 4) y se pulveriza de forma convencional sobre paneles de acero imprimado y se cuece durante 30 minutos. La temperatura de cocción inicial es 80°C. Esta temperatura se eleva gradualmente hasta 180°C y se mantiene en este valor durante por lo menos 10 de los 30 minutos.

EJEMPLO 32

30 Etapa I. Preparación del látex



1 Se prepara un látex de acuerdo con los procedimientos de la Etapa II del Ejemplo 28, utilizando la siguiente mezcla de monómeros reaccionantes y agente de transferencia de cadena:

5

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
estireno	2,0
metacrilato de hidroxipropilo	18,0
ácido acrílico	2,0
acrilato de butilo	50,0
10 metacrilato de butilo	10,0
1-octanotiol	0,6

(1) Definido en el Ejemplo 25.

Etapa II. Preparación del esmalte

15 Se prepara un esmalte al agua híbrido, exento de disolvente y exento de agente tensoactivo. Los procedimientos utilizados son los de la Etapa IV del Ejemplo 28 pero con los siguientes materiales:

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
20 polímero en solución de la Etapa III del Ejemplo 28	15,2
Cymel 300 ⁽¹⁾	6,9
dióxido de titanio	17,3
agua	5,5
látex de la Etapa I de este ejemplo	50,9
25 2-(dimetilamino)etanol acuoso al 10 %	4,2

(1) Definido en el Ejemplo 1.

Este esmalte se pulveriza sobre paneles de acero imprimado y se cuece durante 25 minutos a 160°C.

EJEMPLO 33

30 Etapa I. Preparación del látex



1 Se prepara un látex de la siguiente forma:

(1) En un reactor se cargan 127 partes de agua y 2,57 partes del polímero estabilizante preparado como en el Ejemplo 28.

5 (2) Se mezclan íntimamente los monómeros reaccionantes y los agentes de transferencia de cadena siguientes:

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
estireno	20,0
metacrilato de hidroxipropilo	18,0
10 ácido acrílico	2,0
acrilato de butilo	50,0
metacrilato de butilo	10,0
1-octanotiol	0,6

15 (3) Se disuelven 0,5 partes de persulfato amónico y 1 parte de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico en 16,7 partes de agua.

(4) Se disuelven 0,1 partes de persulfato amónico en 4,17 partes de agua.

20 Se repiten los procedimientos del Ejemplo 29 utilizando los materiales antes citados para preparar el látex.

EJEMPLO 34

Etapa I. Preparación del látex

Se prepara un látex de la siguiente forma:

25 (1) En un reactor se cargan 127 partes de agua y 2,57 partes del polímero estabilizante preparado como en el Ejemplo 28.

(2) Se mezclan íntimamente los monómeros reaccionantes y agente de transferencia de cadena siguientes:

30



	<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
1	estireno	20,0
	metacrilato de hidroxipropilo	18,0
	ácido acrílico	2,0
5	acrilato de butilo	50,0
	metacrilato de butilo	10,0
	1-octanotiol	0,6

(3) Se disuelven 0,5 partes de persulfato amónico y 1 parte de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico en 16,7 partes de agua.

(4) Se disuelven 0,1 partes de persulfato amónico en 4,17 partes de agua.

Se repiten los procedimientos del Ejemplo 29 utilizando los materiales antes citados para preparar el látex.

15 Etapa II. Formulación del material de revestimiento

Se repiten los procedimientos de la Etapa IV del Ejemplo 28 sustituyendo el látex preparado en la Etapa II de dicho Ejemplo 28 por el látex preparado en la Etapa I de este ejemplo.

20 EJEMPLO 35

Se repiten los procedimientos del Ejemplo 33 con la diferencia de que el látex (alargado) se prepara como sigue :

25 (1) En un reactor se cargan 127 partes de agua y 2,84 partes del polímero estabilizante preparado a partir de los materiales y de acuerdo con los procedimientos utilizados en el Ejemplo 28.

30 (2) Se mezclan íntimamente los monómeros reaccionantes y el agente de transferencia de cadena siguientes:



1	<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
	estireno	20,0
	ácido metacrílico	15,0
	acrilato de butilo	55,0
5	metacrilato de butilo	10,0
	1-octanotiol	0,6

(3) Se disuelven 0,4 partes de persulfato amónico y 1,0 partes de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico en 16,7 partes de agua.

10 (4) Se disuelven 0,1 partes de persulfato amónico en 4,17 partes de agua.

Después se prepara el látex a partir de los materiales anteriores utilizando los procedimientos de la Etapa II del Ejemplo 28.

15 EJEMPLO 36

Se produce un esmalte al agua de la siguiente forma:

Etapa I. Preparación de látex (alargado)

20 (1) En un reactor se cargan 128 partes de agua y 2,67 partes del polímero estabilizante preparado a partir de los materiales y utilizando los procedimientos de la Etapa I del Ejemplo 28.

(2) Se mezclan íntimamente los monómeros reaccionantes y el agente de transferencia de cadena siguientes:

25	<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
	estireno	20,0
	metacrilato de hidroxipropilo	18,0
	ácido acrílico	2,0
	acrilato de butilo	25,0
30	metacrilato de butilo	35,0
	1-octanotiol	0,6



10 JUN 1973

1 (3) Se disuelven 0,5 partes de persulfato amónico y 1,0 partes de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico en 16,7 partes de agua.

5 (4) Se disuelven 0,1 partes de persulfato amónico en 4,17 partes de agua.

El látex se prepara utilizando los materiales anteriores y los procedimientos de la Etapa II del Ejemplo 28.

Etapa II. Preparación del polímero en solución

10 (1) En un reactor se cargan 200 partes de agua y 4 partes del polímero estabilizante preparado a partir de los mismos materiales y procedimientos utilizados para preparar el polímero estabilizante del Ejemplo 28.

(2) Se mezclan íntimamente los monómeros reaccionantes y el agente de transferencia de cadena siguientes:

15

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
metacrilato de metilo	35
ácido metacrílico	15
acrilato de butilo	50
1-octanotiol	1

20 Después se prepara el polímero en solución a partir de los materiales anteriores utilizando los procedimientos empleados en la Etapa II del Ejemplo 28.

25 El látex así obtenido se neutraliza con 2-(dimetilamino)etanol en cantidad equivalente al constituyente ácido metacrílico del polímero.

Etapa III. Formulación del material de revestimiento

Se prepara una formulación de revestimiento a partir de los siguientes materiales:



	<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
1	polímero en solución del Ejemplo , Etapa II	17,5
	Cymel 301 ⁽¹⁾	8,7
	dióxido de titanio	19,8
5	agua	7,9
	látex de este ejemplo, Etapa I	43,5
	2-(dimetilamino)etanol acuoso al 20 %	2,4

(1) Definido en el Ejemplo 25.

10 El material de revestimiento se formula a partir de los materiales anteriores utilizando los procedimientos de la Etapa IV del Ejemplo 28. El esmalte resultante, ajustado a una viscosidad de 20 segundos (cubeta Ford nº 4), se pulveriza sobre paneles de acero imprimado y se cuece durante 15 25 minutos. La temperatura de cocción inicial es 100°C. Esta temperatura se eleva gradualmente hasta 180°C y se mantiene a 180°C durante por lo menos 10 de los 25 minutos. Los revestimientos resultantes presentan buen brillo y buenas propiedades físicas. La resistencia de estos revestimientos a la inmersión en agua a 32°C durante 240 horas es excelente.

EJEMPLO 37

Se produce un esmalte al agua por el método siguiente:

Etapa I. Preparación de látex (alargado)

25 (1) En un reactor se cargan 127 partes de agua y 2 partes del polímero estabilizante preparado a partir de los materiales y por los procedimientos utilizados para preparar el polímero estabilizante del Ejemplo 28.

(2) Se mezclan íntimamente los monómeros reaccionantes y el agente de transferencia de cadena siguientes:



	<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
1	estireno	20,0
	metacrilato de hidroxipropilo	14,0
	ácido metacrílico	6,0
5	acrilato de butilo	25,0
	metacrilato de butilo	35,0
	1-octanotiol	0,7

(3) Se disuelven 0,5 partes de persulfato amónico en 16,7 partes de agua.

10 (4) Se disuelven 0,1 partes de persulfato amónico en 4,66 partes de agua.

El látex se prepara a partir de los materiales anteriores siguiendo los procedimientos de la Etapa II del Ejemplo 28.

15 El polímero de látex resultante, es decir, el polímero en emulsión, tiene un peso molecular promedio (\bar{M}_n) de 8500 aproximadamente y una Tg de 20°C.

Etapa II. Formulación del material de revestimiento

20 Se prepara un material de revestimiento a partir de los siguientes materiales:

	<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
	resina en solución de la Etapa II, Ejemplo 35	12,6
	Cymel 300 ⁽¹⁾	7,6
25	dióxido de titanio	21,0
	látex de la Etapa I de este Ejemplo (incluye el polímero en emulsión y el polímero estabilizante)	46,2
	2-(dimetilamino)etanol acuoso al 10 %	4,2
30	agua	8,4



1 La formulación de revestimiento se prepara a partir de los materiales anteriores utilizando los procedimientos de la Etapa IV del Ejemplo 28.

EJEMPLO 38

5 Se repiten los procedimientos del Ejemplo 28 con la diferencia de que, en la preparación del polímero estabilizante soluble de la Etapa I, se utilizan con los monómeros reaccionantes 3,5 partes en peso de 1-octanotiol. El peso molecular promedio del polímero estabilizante resultante (\bar{M}_n) es 3000 aproximadamente. Tiene una Tg de -8°C aproximadamente.

EJEMPLO 39

15 Se repiten los procedimientos del Ejemplo 28 con la diferencia de que, en la preparación del polímero estabilizante soluble de la Etapa I, se utilizan con los monómeros reaccionantes 0,5 partes en peso de 1-octanotiol. El peso molecular promedio (\bar{M}_n) del polímero estabilizante resultante es 10.000 aproximadamente. Tiene una Tg de unos -8°C aproximadamente.

EJEMPLO 40

25 Se repiten los procedimientos del Ejemplo 28 con la diferencia de que, en la preparación del polímero estabilizante soluble de la Etapa I, se utilizan los monómeros reaccionantes y el agente de transferencia de cadena siguientes

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
ácido metacrílico	15
metacrilato de metilo	30
estireno	5

30



<u>1</u>	<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
	acrilato de butilo	40
	metacrilato de butilo	10
	1-octanotiol	2

5 El peso molecular promedio (\bar{M}_n) del polímero estabilizante soluble resultante es alrededor de 4000. Su Tg es alrededor de 18°C.

EJEMPLO 41

10 Se repiten los procedimientos de los Ejemplos 1 y 28 con la única diferencia de que, en lugar de la resina amínica comercial (Cymel 300), se utiliza como agente reticulante una cantidad químicamente equivalente de una resina de melamina preparada a partir de los siguientes materiales y de la forma indicada:

15 Se calientan a reflujo 400 partes en peso de agua, 3,5 partes en peso de hidróxido sódico y 326 partes en peso de paraformaldehído y se refluje durante 15 minutos. Se enfría la solución a 85°C y el pH se ajusta a 8,5 con hidróxido sódico acuoso. Se añaden 126 partes de melamina y la mezcla 20 se mantiene a 80-90°C durante 10 minutos. Se añaden 992 partes de metanol y 36 partes de ácido sulfúrico concentrado y la mezcla se agita durante una hora aproximadamente. Por adición de 320 partes de solución acuosa de hidróxido sódico al 25 25 %, se forma un precipitado blanco que se separa por filtración. Se aislan aproximadamente 300 partes de una melamina metilada semisólida por destilación a vacío del filtrado y se utilizan en la formulación de esmaltes al agua.

EJEMPLO 42

30 Se repiten los procedimientos de los Ejemplos 1 y 28 con la única diferencia de que, en lugar de la resina amíni-



1 ca comercial (Cymel 300), se utiliza como agente reticulante una cantidad químicamente equivalente de una resina de urea-formaldehído preparada a partir de los materiales siguientes en la forma indicada:

5 Preparación de la resina de urea-formaldehído

En un matraz de 3 bocas y 1 litro de capacidad, provisto de refrigerante de reflujo, termómetro y agitador, se introducen 243 g de solución acuosa de formaldehído al 37 % y 4-6 g de hidróxido amónico concentrado para llevar el pH a 7,5-8,5. Se añaden con agitación 60 g de urea y la mezcla se calienta a 100°C durante un periodo de una hora, mediante una camisa de calefacción. Esta temperatura se mantiene durante 10,5 horas. Se añaden 64 g de metanol seguido de ácido fosfórico suficiente para llevar el pH a 5,5. La mezcla de reacción se agita durante una hora. El agua puede ser separada calentando a 60-70°C bajo la presión de una trompa de agua de 100-200 mm. La resina puede disolverse en alcohol isopropílico para formar una solución al 60 %. El término "partes" cuando se utiliza aquí sin ninguna otra aclaración significa "partes en peso".

El término "monómero acrílico" significa ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico y un alcohol monohídrico C₁-C₈, v.g. acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de hexilo y acrilato de 2-metilhexilo, ésteres de ácido metacrílico y un alcohol monohídrico C₁-C₈, v.g. metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, metacrilato de hexilo y metacrilato de 2-etilhexilo, acrilatos de hidroxialquilo, v.g. acrilato de hidroxietilo y acrilato de hidroxipropilo, metacrilatos de hidroxialquilo, v.g. metacrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo, acril-



1 | amida, metacrilamida, metilolacrilamidas, v.g. N-metilolacril-
amida, metilolmetacrilamidas, v.g. N-metilolmetacrilamida,
éteres alquílicos de metilolacrilamidas, v.g. N-isobutoxime-
tilolacrilamida y éteres alquílicos de metilolmetacrilamidas,
5 | v.g. N-isobutoximetilolmetacrilamida.

El término "copolímero de monómeros acrílicos" signifi-
ca un polímero de por lo menos dos monómeros diferentes mono-
etilénicamente insaturados, de los cuales más de 50 moles por
ciento son monómeros acrílicos.

10 | El término "disolvente orgánico diluible con agua"
significa un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes
orgánicos que o bien es miscible con agua o se mezcla con
agua hasta una concentración de por lo menos un volumen de
15 | disolvente por tres volúmenes de agua sin separación de fa-
ses. Normalmente, este disolvente, cuando se encuentra pre-
sente en la pintura, entra a formar parte de la pintura a tra-
vés de su empleo en la preparación de la resina en solución,
como se ha descrito antes. En esta realización, naturalmente,
el polímero en solución es soluble en la mezcla. En otra rea-
20 | lización, puede ser agregado independientemente si se desea.
En este último caso, el polímero en solución puede no ser
totalmente soluble en la mezcla.

Aunque se han descrito aquí lo que en la actualidad
25 | se consideran las realizaciones preferidas de la invención,
resultará evidente a los expertos en esta técnica que pueden
introducirse modificaciones y cambios en las realizaciones
ilustrativas sin apartarse de la esencia de la invención. Por
lo tanto, se sobreentiende que las realizaciones de los ejem-
30 | plos son solamente ilustrativas y no restrictivas de la in-
vención, cuyo alcance está definido por las reivindicaciones



1 del apéndice y todas las modificaciones que entren dentro del
significado y límites de equivalencia de las reivindicacio-
nes se incluyen aquí.

5 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10 1. Mejoras introducidas en un método para la produc-
ción de una dispersión acuosa de pintura en la que un políme-
ro con función carboxi es por lo menos parcialmente neutra-
lizado con una amina soluble en agua y dispersado con un
agente reticulante de resina amínica seleccionado entre re-
sinas de melamina-formaldehido y resinas de urea-formaldehi-
do en una fase continua que comprende agua y amina soluble
15 en agua, cuyas mejoras se caracterizan por dispersar íntima-
mente en el agua, el agente reticulante de resina amínica y
la amina soluble en agua citados:

I. alrededor de 5 a 50 partes en peso de un polímero en so-
lución que es un copolímero con función carboxi de mo-
nómeros acrílicos que:

20 (A) está por lo menos parcialmente neutralizado con una
amina soluble en agua,

(B) es soluble en dicha solución acuosa,

(C) tiene un peso molecular promedio (\bar{M}_n) comprendido
aproximadamente entre 3000 y 20.000 y

25 (D) tiene una Tg comprendida entre -15°C y 50°C y

II. una emulsión acuosa constituida esencialmente por agua,
una amina soluble en agua y alrededor de 50 a 95 partes
en peso de un polímero en emulsión con una función se-
leccionada entre la función carboxi y la función hidroxil
y que es un copolímero de monómeros acrílicos que:





JUN. 1973

1 (A) es esencialmente insoluble en dicha solución acuosa,
(B) tiene un peso molecular promedio (\bar{M}_n) comprendido
aproximadamente entre 3000 y 20.000 y
5 (C) tiene una Tg comprendida entre -15°C y 50°C ,
estando presente dicho agente reticulante de resina amí-
nica en una proporción comprendida aproximadamente en-
tre 15 y 35 % en peso de la suma de los pesos de dicho
polímero en solución y dicho polímero en emulsión.

10 2. Mejoras de acuerdo con la Reivindicación 1, donde
alrededor de 5 a 20 % en volumen de dicha fase continua es
un disolvente orgánico diluible con agua, esencialmente no
ionizable, de dicha resina en solución.

15 3. Mejoras de acuerdo con la Reivindicación 2, donde
dicho disolvente orgánico es un alcohol.

4. Mejoras de acuerdo con la Reivindicación 2, donde
dicho disolvente orgánico y el agua constituyen del 50 al 65%
del peso de dicha dispersión acuosa.

20 5. Mejoras de acuerdo con la Reivindicación 1, donde
se dispersa íntimamente en el agua, el agente reticulante
de resina amínica, la amina soluble en agua, el polímero en
solución y el polímero en emulsión citados, un polímero esta-
bilizante que es soluble en dicha solución acuosa, tiene un
peso molecular promedio (\bar{M}_n) inferior al de dicho polímero en
25 solución comprendido aproximadamente entre 3000 y 8000, sien-
do dispersado dicho polímero estabilizante en una proporción
de alrededor de 0,025 a 10 partes en peso por 100 partes del
peso combinado de dicho polímero en solución y dicho políme-
ro en emulsión.





1

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN METODO PARA LA PRODUCCION DE UNA DISPERSION ACUOSA DE PINTURA.

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de sesenta y nueve páginas mecanografiadas.

Madrid, 3 junio 1.975

BERNARDO UNGRIA

p.p.

10

15

20

25

30

