



19 ES	11 NUMERO	10 A 1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
		16.7.75.

PATENTE DE INVENCION

10 PRIORIDADES: 21 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
31427/74	16 de julio de 1.974	INGLATERRA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F / C09D	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION ACUOSA DE REVESTIMIENTO, TERMOENDURECIBLE

71 SOLICITANTE (S)
CANADIAN INDUSTRIES LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
CIL House, Box 10, Montreal, Quebec, Canada

72 INVENTOR (ES)
Robert Louis Heppolette., Hamid Ighal Khan., Ian Hugh McEwan

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

PATENTE DE INVENCION

CIL Case 542

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION
ACUOSA DE REVESTIMIENTO, TERMOENDURECIBLE.

Solicitante: CANADIAN INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en CIL House, Box 10, Montreal, Quebec, Canadá.

Esta invención se relaciona con la producción de composiciones de revestimiento a base de agua que pueden pigmentarse con escamas metálicas y otras clases de pigmentos para proporcionar acabados de alta calidad, adecuados para

automóviles y camiones.

Corrientemente se están utilizando sistemas de esmalte termoendurecibles, acrílicos, a base de agua, como acabados para automóviles y camiones. Generalmente, estos sistemas caen dentro de la categoría de los sistemas polímeros disueltos o solubles en agua. Tales sistemas se caracterizan por tener un bajo contenido en sólidos y exhibir una tendencia a "chascar" o avejigarse cuando se someten a cocción en una forma de película aceptable. La práctica normal para la aplicación de tales sistemas a sustratos, implica un sistema de cuatro capas con una cocción parcial (a temperaturas inferiores al punto de ebullición del agua) después de haberse aplicado dos capas, seguido por otras dos capas y por último de una cocción final.

Los intentos para fabricar esmaltes termoendurecibles, acrílicos, a base de látices, tienen ciertas ventajas y desventajas inherentes con respecto a los sistemas solubles en agua. En el lado positivo, existen:

1.- La capacidad de trabajar a pesos moleculares mayores sin el problema de un bajo contenido en sólidos.

2.- La ausencia de fuerzas de "solvatación" asociadas con los polímeros disueltos reduce la tendencia a "chascar" tras la cocción de las películas mas gruesas.

3.- La demanda inferior con respecto a los disolventes orgánicos reduce el nivel de estos componentes facilitando el cumplimiento de las regulaciones ambientales.

4.- El potencial de pesos moleculares mayores puede traducirse en un comportamiento de la pintura

mejorado.

En el lado negativo, existen:

1.- La dificultad bien conocida de obtener un elevado brillo.

2.- La relación viscosidad-sólidos desusual de los sistemas de látices, que se traduce en una tendencia al pandeo y a tener pobres características de pintado para acabados metálicos.

3.- El potencial para una pobre coalescencia de partículas de latex.

De la patente USA 3.862.071, de E. I. du Pont de Nemours, concedida el 21 de enero de 1.975, se describe una composición de revestimiento que combina tanto copolímeros dispersos como disueltos con una resina de melamina soluble o dispersable en agua.

En el sistema acuoso descrito, el componente de copolímero acrílico dispersado comprende de 18 a 42% en peso, basado en el peso de los constituyentes formadores de película, mientras que el copolímero acrílico disuelto comprende del 30 al 60% en peso, basado en el peso de los constituyentes formadores de película. Este copolímero se forma por polimerización en disolventes orgánicos y se convierte a un sistema polimérico dispersado insoluble mediante neutralización con aminas y adición de agua. Por otra parte, el sistema de copolímero acrílico así formado tiene un factor de uniformidad de al menos 75% y preferiblemente de 80-95%. La adición de los monómeros durante la preparación del polímero acrílico dispersado se cronometra para producir un polímero que tiene este factor de uniformidad.

Se ha encontrado que este factor de uni-

formidad no es de consecuencia alguna, ya que los componentes de un latex acrílico preparado por las técnicas clásicas de polimerización en emulsión acuosa, un copolímero acrílico disuelto o soluble, y una resina de melamina soluble o dispersable en agua, se puede formular un acabado para automoviles y camiones altamente deseable que posee las siguientes características altamente convenientes:

1.- Mayor contenido en sólidos, proporcionando así el potencial para unas cuantas capas para lograr las formaciones adecuadas de película y tener así unas emisiones orgánicas globales, reducidas, por tarea.

2. Buenas propiedades de aplicación, brillo y apariencia y ausencia de motas.

3.- Tendencia considerablemente reducida a "chascar" o avejigarse en la cocción, eliminando así la necesidad de un sistema de cocción "dividido". Al contrario que la citada patente de du Pont, la presente invención proporciona un sistema heterogeneo, siendo muy diferentes las proporciones de copolímero en latex y copolímero en solución.

Por lo tanto, la presente invención proporciona una composición de revestimiento termo-endurecible, acuosa, que comprende de una mezcla con un pH del orden de 6-9 de:

1) 40 a 90 partes en peso aproximadamente de un latex acuoso de un copolímero preparado mediante técnicas de polimerización en emulsión acuosa y que tiene una viscosidad reducida del orden de 0,2 a 0,8 dl/g aproximadamente, medida a 25°C en dicloruro de etileno/etanol (95/5) en 0,5 g de copolímero por 100 ml de disolvente, comprendiendo el copolímero de 93 a 75% en peso aproximadamente, basado en el peso total del copolímero, de 1 o mas monomeros princi-

- pales elegidos del grupo consistente en estireno, alfa-metilestireno, acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, itaconatos de alquilo, maleatos de alquilo y fumaratos de alquilo en donde el grupo alquilo contiene de 1 a 12 átomos de carbono; de 7 a 25% en peso aproximadamente, basado en el peso total de copolímero, de monómeros reactivos, comprendiendo éstos últimos de 5 a 15% en peso aproximadamente, basado en el peso total de copolímero, de un acrilato o metacrilato de hidroxialquilo en donde el grupo alquilo contiene de 2 a 4 átomos de carbono y de 2 a 10% en peso aproximadamente, basado en el peso total de copolímero, de un ácido alfa,beta-etilenoicamente insaturado;
5. 2) de 5 a 40 partes en peso aproximadamente de un copolímero disuelto, compatible, neutralizado con amina, que tiene una viscosidad reducida de 0,12 a 0,50 dl/g aproximadamente,
10. medida a 25°C en dicloruro de etileno/etanol (95/5) a 0,5 g de copolímero por 100 ml de disolvente, comprendiendo el copolímero de 5 a 25% en peso aproximadamente, basado en el peso total de copolímero, de un acrilato o metacrilato de hidroxialquilo en donde el grupo alquilo contiene de 2 a 4 átomos de carbono; de 2 a 15% en peso aproximadamente, basado en el peso total de copolímero, de un ácido alfa,beta-etilenoicamente insaturado; y de 93 a 60% en peso aproximadamente, basado en el peso total de copolímero, de uno o mas monómeros elegidos del grupo consistente en estireno, acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, itaconatos de alquilo, maleatos de alquilo y fumaratos de alquilo en donde el grupo alquilo contiene de 1 a 12 átomos de carbono; y
15. 3) de 8 aproximadamente a 40 partes en peso aproximada-
- 20.
- 25.

mente de una resina de melamina-formaldehido soluble o dispersable en agua; totalizando la suma de componentes 1), 2) y 3) 100 partes en peso. Preferiblemente el latex de copolímero acuoso del componente 1) comprende de 45 a 80 partes en peso aproximadamente por 100 partes en peso de la composición de revestimiento. La gama preferida de viscosidad reducida RV para el copolímero es de 0,35 a 0,7 dl/g aproximadamente. Con preferencia, el copolímero comprende de 93 a 85% en peso aproximadamente, basado en el peso total de copolímero, de los monómeros principales; de 5 a 15% en peso aproximadamente, basado en el peso total de copolímero, del acrilato o metacrilato de hidroxialquilo; y de 2 a 5% en peso aproximadamente, basado en el peso total de copolímero, del ácido carboxílico α, β -etilenicamente insaturado.

Ejemplos representativos de radicales alquilo preferidos para los acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, itaconatos de alquilo, maleatos de alquilo y furamatos de alquilo, son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, hexilo, 2-etilhexilo, octilo, etc. Los acrilatos de hidroxialquilo preferidos son acrilato de hidroxietilo y acrilato de hidroxipropilo, mientras que los metacrilatos de hidroxialquilo preferidos son metacrilato de hidroxipropilo y metacrilato de hidroxietilo. Finalmente, los ácidos carboxílicos α, β -etilenicamente insaturados preferidos son ácido acrílico y ácido metacrílico y aún mas preferido es el ácido metacrílico.

Como previamente se ha indicado, el copolímero en latex del componente 1) puede caracterizarse en general por comprender monómeros principales y monómeros reactivos (siendo estos últimos el ácido carboxílico α, β -etile-

nicamente insaturado y los monómeros acrilato o metacrilato de hidroxialquilo). Los monómeros principales se eligen preferiblemente a partir de combinaciones de monómeros duros y blandos; los monómeros duros se definen como formadores de polímeros con $T_g < 40^\circ\text{C}$ y los monómeros blandos se definen como formadores de homopolímeros con $T_g > 40^\circ\text{C}$. T_g es la temperatura de transición vítrea. Los monómeros blandos preferidos para el copolímero se pueden elegir del grupo consistente en acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo y metacrilato de 2-etilhexilo. Los monómeros duros preferidos son estireno y metacrilato de metilo. Puesto que la elección del monómero blando determina la cantidad y elección de monómero duro, es necesario caracterizar la composición del copolímero en base al primero. Así, cuando el monómero blando es acrilato de butilo, la composición copolimérica preferida, es estileno/metacrilato de metilo/acrilato de butilo/monómeros reactivos, respectivamente en una gama de porcentaje en peso de 73-0/0-73/20-50/7-20. Cuando el monómero blando es metacrilato de butilo, la composición de copolímero preferida es estileno/metacrilato de metilo/metacrilato de butilo/monómeros reactivos, respectivamente en una gama de porcentaje en peso de 0-43/0-43/50-93/7-20. Cuando el monómero blando es acrilato de 2-etilhexilo, la composición de copolímero preferida es estireno/metacrilato de metilo/acrilato de 2-etilhexilo/monómeros reactivos, respectivamente en la gama de porcentaje en peso de 0-78/0-78/15-40/7-20. Finalmente, cuando el monómero blando es metacrilato de 2-etilhexilo, la composición de copolímero preferida es estireno/metacrilato de metilo/metacrilato de 2-etilhexilo/monómeros reactivos, respectivamente en la gama de porcentaje en peso de 0-53/0-53/40-70/7-20.

El componente 2) de la composición de revestimiento de la presente invención está presente preferiblemente en una gama de 15 a 35 partes en peso aproximadamente por 100 partes en peso de la composición de revestimiento, cuando la composición se emplea para formular sistemas de pigmentos con escamas metálicas, estando presente en una cantidad de 7 a 30 partes en peso aproximadamente por 100 partes en peso de la composición de revestimiento, cuando esta última se utiliza para formar sistemas de pigmentos no metálicos.

La viscosidad reducida, RV, del copolímero disuelto, oscila preferiblemente entre 0,15 y 0,45 dl/g aproximadamente.

Volviendo ahora a la composición de copolímeros del componente 2), el copolímero disuelto, compatible, comprende preferiblemente de 10 a 15% en peso aproximadamente, basado en el peso total de copolímero, de un acrilato o metacrilato de hidroxialquilo; de 2 a 5% en peso aproximadamente, basado en el peso total de copolímero, de un ácido carboxílico α, β -etilenicamente insaturado; y de 88 a 80% en peso aproximadamente, basado en el peso total de copolímero, de 1 o mas monómeros elegidos entre estireno, acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, itaconatos de alquilo, maleatos de alquilo y fumaratos de alquilo, en donde el grupo alquilo contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

Ejemplos representativos de los radicales alquilo preferidos para los acrilatos, metacrilatos, itaconatos, maleatos y fumaratos de alquilo, son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, hexilo, 2-etilhexilo, octilo, etc. Los acrilatos de hidroxialquilo preferidos son acrilato de hidroxietilo y acrilato de hidroxipropilo, mientras que

metacrilatos de hidroxí alquilo preferidos son metacrilato de hidroxí propilo y metacrilato de hidroxí etilo. Por último, los ácidos carboxílicos *cc, /-* etilénicamente insaturados, preferidos, son ácido acrílico y ácido metacrílico, mas preferiblemente el ácido metacrílico.

Las composiciones preferidas para el copolímero disuelto comprenden estireno/metacrilato de metilo/acrilato de butilo/metacrilato de hidroxí propilo/ácido acrílico, respectivamente en una gama de porcentaje en peso de 0-30/0-63/70-25/10-20/2-5.

El término "compatible" cuando se utiliza en relación a este copolímero, indica que el copolímero disuelto debe ser compatible con el copolímero en latex del componente (1) y con la resina de melamina-formaldehído tanto en la composición líquida como cuando se somete a cocción como un acabado. En fase líquida, el término compatibilidad significa que la estabilidad del sistema es tal que no se presenta ninguna separación de fases mientras que en el acabado cocido la película conida pigmentada no debe sufrir pérdida de brillo.

El término "disuelto" o soluble indica que el copolímero amina-neutralizado se disuelve o solubiliza (proporcionando soluciones claras o ligeramente brumosas) en una o mas mezclas de agua y disolventes orgánicos miscibles con agua, normalmente los disolventes en los cuales se prepara y que satisfacen las normas de contaminación en cuanto en composición y nivel.

La resina de melamina-formaldehído puede comprender preferiblemente de 8 a 15 partes en peso aproximadamente, por 100 partes en peso de la composición de revesti-

miento de la invención, cuando están presentes niveles inferiores del copolímero disuelto. Cuando están presentes niveles mayores del copolímero disuelto, se utilizan preferiblemente de 15 a 30 partes en peso aproximadamente por 100 partes en peso de la composición de revestimiento de la resina de melamina-formaldehído.

Las resinas de melamina-formaldehído adecuadas para utilizarse en la composición de la invención, se pueden elegir entre las resinas de melamina-formaldehído alquiladas, convencionales, proyectadas para los revestimientos a base de agua, teniendo una relación de grupos- CH_2OR a grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ en donde R es alquilo inferior, de por lo menos 5:1. Las resinas se pueden preparar por técnicas conocidas en las cuales se hace reaccionar un alcohol inferior, tal como metanol, etanol, butanol, isobutanol, propanol, isopropanol, o 2-butoxi etanol, con melamina-formaldehído para proporcionar grupos hidroxí pendientes.

Ejemplos de resinas disponibles en el comercio, de este tipo, son "Cymel" 300, "Cymel" 301, "Cymel" 303 ("Cymel" es una marca registrada), "Uformite" MM-83 (marca registrada) y "Resimene" 740 (marca registrada). De hecho, puede utilizarse cualquier resina de melamina-formaldehído alquilada, por ejemplo butilada, convencional, a condición de que satisfaga el requerimiento de solubilidad, compatibilidad o dispersabilidad acuosas en el sistema final.

La dispersión acuosa de copolímero que constituye el componente 1) de la mezcla de la invención, se prepara según métodos conocidos en la técnica para producir tales dispersiones. Si se desea, se pueden emplear agentes de superficie activa para afectar a las solubilidades en agua

de los diversos componentes. Ejemplos de agentes de superficie activa incluyen los siguientes, bien solos o bien en combinación.

5 "Benax" 2A1 (marca registrada) que es dodecil difenil eter disulfonato de sodio.

"Igepal" Co 730 (marca registrada) que es nonil fenoxipoli(etilenoxi 15) etanol.

"Igepon" T 77 (marca registrada) que es N-metil-n-oleoil-laurato de sodio.

10 "Aerosol" TR (marca registrada) que es el éster de bis (tridecilo) de sulfosuccinato de sodio.

"Friton" X-200 (marca registrada) que es alquil aril poliéter sulfonato de sodio (solución al 28% de sólidos).

15 "Sipon" WD (marca registrada) que es lauril sulfato de sodio.

"Siponate" DS-10 (marca registrada) que es dodecil benceno sulfonato de sodio.

20 "Aerosol" A196 (marca registrada) que es dialquil sulfosuccinato de sodio.

Sin embargo, es posible preparar dispersiones sin tales agentes, es decir, preparar los copolímeros utilizando un método de polimerización libre de surfactantes, véase J. Applied Polymer Science, Vol. 18, No. 2 p. 427 (1974).

25 Alternativamente, el copolímero puede prepararse utilizando un material estabilizante que comprende principalmente un monómero iónico, polimerizable, soluble en agua, elegido del grupo consistente en vinil sulfonato y alil sulfonato y ésteres sulfo de fórmula:

30
$$R-CO_2-Q-SO_3M$$

en donde R se elige del grupo consistente en vinilo y vinilo α -sustituido, Q es un radical hidrocarburo divalente que tienen sus enlaces de valencia sobre átomos de carbono diferentes y M es un catión elegido del grupo consistente en sodio, potasio, litio, morfolinio, alquilo inferior (C_1-C_4) morfolinio, amonio, compuesto de amonio sustituidos de fórmula NR'_4 en donde R' es hidrógeno, alquilo (C_1-C_4) o alcanolamina (C_1-C_3), formando este monomero iónico parte de las partículas de copolímero.

Con el monómero iónico polimerizable se puede incluir un porcentaje muy pequeño de un agente de superficie activa convencional. Por ejemplo, no se necesita mas de 0,2% en peso, basado en el peso total de monómeros, de agentes de superficie activa, cuando en la mezcla de polimerización se incluye de 1 a 5% en peso del monómero iónico, basado en el peso total de monómeros. El agente de superficie activa se puede elegir de entre los agentes ya descritos.

Los ésteres sulfo representados por la forma estructural anterior se describen en las patentes USA Nos. 2.914.499, 2.923.734, 3.024.221 y 3.033.833 concedidas a Dow Chemical Company el 24 de noviembre de 1.955, 2 de febrero de 1.960, 6 de marzo de 1.962 y 8 de mayo de 1.962, respectivamente. Ejemplos de monómeros iónicos incluyen: 2-sulfoetil acrilato, 2-sulfoetil α -etilacrilato, 2-sulfoetil α -butilacrilato, 2-sulfoetil α -hexilacrilato, 2-sulfoetil α -ciclohexilacrilato, 2-sulfoetil α -cloroacrilato, 2-sulfo-1-propil acrilato y metacrilato, 1-sulfo-2-propil acrilato y metacrilato, 2-sulfo-1-butil acrilato y metacrilato, 1-sulfo-2-butil acrilato y metacrilato, 3-sulfo-2-butil acrilato y metacrilato, 2-metil-2-sulfo-1-propil acrilato, 2-metil-1-sulfo-2-propil acrilato,

3-bromo-2-sulfo-1-propil acrilato, 3-bromo-1-sulfo-2-propil acrilato, 3-cloro-2-sulfo-1-propil acrilato, 1-bromo-3-sulfo-2-butil acrilato, 1-bromo-2-sulfo-3-butil acrilato, 1-cloro-3-sulfo-2-butil acrilato, 1-cloro-2-sulfo-3-butil acrilato, 3-bromo-2-sulfo-1-butil acrilato, 3-bromo-1-sulfo-2-butil acrilato, 3-cloro-2-sulfo-1-butilacrilato, 3-cloro-1-sulfo-2-butil acrilato, 1-cloro-2-metil-3-sulfo-2-propil acrilato, 1-cloro-2-metil-2-sulfo-3-propil acrilato, 1-cloro-2-(clorometil)-3-sulfo-2-propil acrilato, 1-cloro-2-(clorometil)-2-sulfo-2-propil acrilato, 3-metoxi-2-sulfo-3-propil acrilato, 3-metoxi-1-sulfo-2-propil acrilato, 2-sulfo-ciclohexil acrilato, 2-fenil-2-sulfoetil acrilato, 1-fenil-2-sulfoetil acrilato, 3-sulfo-1-propil acrilato, 3-sulfo-1-butil acrilato, 4-sulfo-1-butil acrilato, arsulfofenil acrilato, ar-sulfofenil metacrilato, 2-(ar-sulfofenoxi)-etil acrilato y sus sales sulfonato.

Monomeros iónicos preferidos son metacrilato de 2-sulfoetilo, sulfonato de vinilo y sulfonato de alilo.

El copolímero en latex puede contener de 0 a 15% en peso aproximadamente de un plastificante para el copolímero. El plastificante se puede añadir a la mezcla de monomeros durante la polimerización (pre-plastificación) como se describe en la solicitud de patente canadiense número 176.446 presentada el 13 de julio de 1973. El plastificante se puede añadir alternativamente al copolímero en latex después de la polimerización, según los métodos convencionalmente conocidos para la post-plastificación. Los plastificantes pueden ser cualquiera de los utilizados convencionalmente para esta finalidad. En la citada solicitud de patente se des-

criben plastificantes adecuados.

La viscosidad reducida y por lo tanto el peso molecular del copolímero en latex del componente (1), se pueden controlar mediante el empleo de agentes convencionales usados para esta finalidad, por ejemplo agentes de transferencia de cadenas, tales como octil mercaptán primario o monometil eter de dipropilén glicol.

También se pueden emplear los iniciadores de polimerización convencionales en la preparación de la emulsión acuosa de copolímero. Por ejemplo, pueden usarse persulfatos, peróxido de hidrógeno, perboratos, peróxidos, hidroperóxidos y compuestos azoicos solubles en agua con velocidades de reacción formadora de radicales, conveniente, incluyendo sistemas redox.

Para garantizar un latex y una estabilidad final de la pintura, adecuados, es necesario neutralizar el latex a pH de 6 a 9. Esta neutralización se efectúa usando amoniaco o aminas, preferiblemente aminas orgánicas tales como alquilaminas, arilaminas y alcanolaminas. Ejemplos de estas aminas son trietilamina, di-n-propilamina, dietanolamina, etanolamina y dimetiletanolamina.

El copolímero en solución constituye el componente (2) puede prepararse también según los métodos convencionales para fabricar polímeros disueltos o solubles, sustancialmente neutralizados con aminas (60-100%) que consisten, en promedio, en \geq 80% en peso de agua, consistiendo la porción restante \leq 20% en amoniaco o aminas y en disolventes solubles en agua, por ejemplo alcoholes, glicoles, glicol éteres, etc. Las aminas para esta neutralización pueden ser iguales que las empleadas para la neutralización con aminas

del latex.

Los diversos componentes de la composición se pueden mezclar simplemente mediante una combinación lenta de los mismos, con una suave agitación continua. En esta etapa es esencial incluir materiales para facilitar la estabilidad del sistema de latex.

Se pueden incorporar pigmentos en la composición de la invención, normalmente formando dispersiones de los pigmentos en los componentes 2) y/o 3) antes de la adición. Además, se pueden incluir en la composición de la invención otros aditivos de pinturas convencionales, por ejemplo cargas, tintes, resinas, disolventes orgánicos solubles en agua y similares.

La composición permite la preparación de revestimientos superficiales adecuados como acabados para automóviles y camiones. Estas pinturas portadoras de agua se pueden aplicar en forma de películas en unas cuantas capas sin que se produzca el chasquido después de una cocción a elevada temperatura debido a un mayor contenido en sólidos en la aplicación (30-45% en peso en la aplicación) y a la liberación relativamente rápida de agua y disolventes orgánicos del sistema en comparación con los sistemas solubles acuosos (cuyo tipo de goma es de 22-33% en peso de sólidos en la aplicación) y cuyos sistemas se sabe son pobres a este respecto.

Los siguientes ejemplos se utilizan para ilustrar las diversas formas de realización de la presente invención. Todas las partes, porcentajes y relaciones son en

peso, a menos que se especifique lo contrario.

Ejemplo 1

En este ejemplo se prepara un acabado para automoviles a base de un sistema acrilico en emulsion acuosa. Variando la composicion de la emulsion acuosa acrilica, se puede conseguir una gama de propiedades. La siguiente lista describe las propiedades de pintura del sistema.

5	% Total Sólidos	= 30 - 45% en peso
10	% Volátiles orgánicos	± 15 - 20% en peso (aminas, butil "Cellosolve" y butanol)
	Viscosidad en aplicación	= 16-30 segs. Copa ford No 4 a 25°C.
	Brillo (20° cabeza)	= 65 - 90 unidades
	Espesor de película	= 0,05588 mm.
15	Aplicación	= 2 ó 3 capas con una evaporación de 3 minutos entre capas. Después se deja 15 minutos en las condiciones ambientales de la cámara de pulverización.
20	Cocción	= 15 mins. a 60°C seguido por 30 mins. a 149°C

Las condiciones de aplicación y cocción antes descritas indican la eliminación de la cocción dividida y la capacidad para aplicar formas de película mayores debido a un mayor contenido en sólidos en la aplicación.

A continuación se muestran composiciones típicas para esmaltes portadores de agua utilizando el esmalte acrilico, termoendurecible, a base de agua, de la presente invención:

	<u>Color esmalte Metálico azul medio</u>	<u>Partes en peso</u>
30	45% en peso total sólidos latex de	65.2

	copolímero acrílico	
	30% en peso trietanolamina	0.71
	50% en peso base de molino de aluminio	2.08
	Base de molino azul	2.81
5	"Cymel" 301	3.7
	40% en peso total sólidos copolímero acrílico disuelto	14.8
	Agua disionizada	4.1
	Butil "Cellosolve"	5.1
	Butanol	1.1
10		<hr/>
	Total	100.00
	<u>Color - Mate</u>	<u>Partes en peso</u>
	45% en peso total sólidos latex de copolímero acrílico	65.2
15	30% en peso de trietanolamina	0.65
	Base de molino blanca	20.0
	"Cymel" 301	2.9
	40% sólidos total, copolímero acrílico disolvente	4.75
	Agua disionizada	2.7
20	Butil "Cellosolve"	8.1
	Butanol	1.1
		<hr/>
	Total	100.00

25 Estas dos formulaciones se pueden aplicar a contenidos en sólidos relativamente altos de 40-35% y 48-42%, respectivamente, si así se desea, utilizando los polímeros acrílicos en latex y solubles identificados a continuación. La gama de sólidos se debe a las diferentes necesidades de viscosidad de los diversos tipos de instalación de aplicación. Generalmente, el esmalte se puede reducir a la

30

viscosidad de pulverización deseada mediante dilución con agua y/o un disolvente orgánico adecuado.

Preparación de copolímero acrílico disuelto, típico.

5 Un matraz de cinco litros se dispone con los auxiliares de agitación, condensación y adición de monómeros.

Al matraz se añaden:

	<u>Partes en peso</u>
10 Isopropanol	22.92
Butil "Cellosolve"	6.98

El contenido se calienta a reflujo y a continuación se añade, en un periodo de dos horas:

	<u>Partes en peso</u>
15 Metacrilato de metilo	14.95
Acrilato de butilo	8.97
Metacrilato de hidroxupropilo	4.48
ácido acrílico	1.50
Azodiisobutironitrilo	0.34
20 Octanotiol	0.12

La mezcla se mantiene a reflujo de durante cuatro horas. En este momento se encuentra que la solución tiene una RV de 0.17 dl/g y un contenido total en sólidos del 51% en peso.

25 La instalación se convierte en una de destilación y se añade 7,97 partes en peso de butil "Cellosolve". Se separa el destilado de bajo punto de ebullición (150°C), siendo la cantidad total de destilado recogido de 22,92 partes. La solución restante se enfría a 100°C y se
30 añaden 1,89 partes en peso de dimetilaminoctanol. Mientras

se mantiene la temperatura en 70-90°C, se añaden muy lentamente 29.89 partes de agua desionizada caliente. El conjunto se agita durante media hora y se enfría. El copolímero en solución resultante tiene un contenido total en sólidos de 39,5% en peso y una viscosidad Gardner-Holdt de $\frac{2}{5}$ - $\frac{2}{6}$.

Preparación de un latex de copolímero acrílico típico.

Copolímeros de metacrilato de metilo/estireno/acrilato de butilo/metacrilato de hidroxí propilo/ácido metacrílico (relación 42/10/40/5/3).

Se prepara una solución surfactante agitando dos partes de "Aerosol" A-196 y 24 partes de "Siponate" DS 10 hasta que se disuelven en 2406 partes de agua.

Se prepara y calienta a 80°C una carga acuosa de 230 partes de agua y 210 partes de la solución surfactante anterior. Se efectúa una adición de 15 partes de agua, 1,5 partes de persulfato sódico y 1,5 partes de bicarbonato sódico y el conjunto se mantiene a 80°C durante 30 minutos.

Se prepara una emulsión (1) de los siguientes ingredientes, añadiéndose al conjunto anterior en un periodo de 3 horas y media a 3 horas y tres cuartos:

	<u>Partes</u>
Metacrilato de metilo	477
estireno	114
acrilato de butilo	454
Acido metacrílico	38
1-Octanotiol	4.8
Solución surfactante	580
agua	474

Persulfato sódico	1.5
Bicarbonato sódico	3.0

5 Se prepara otra emulsión (2) de los siguientes ingredientes la cual se añade inmediatamente a la anterior en un periodo de 1 hora y un cuarto a una hora y media;

	<u>Partes</u>
Metacrilato de metilo	119
Estireno	28
10 Acrilato de butilo	114
Metacrilato de hidroxipropilo (calidad 99% destilado)	74
1-Octanotiol	1.5
Solución surfactante	210
15 Persulfato sódico	0.8

20 Después de las adiciones, el conjunto se mantiene durante una hora a 80°C y se enfría luego a 25°C, filtrándose a través de una bolsa de 10 micras. El latex resultante tiene un valor T.S. de 45% y un valor RV de 0,33 dl/g.

25 Las características de evaporación de los revestimientos portadores de agua están gobernadas por el hecho de que el agua tiene un solo punto de ebullición, elevado calor latente de evaporación y es muy dependiente de la humedad relativa ambiental. Además, es diferente de la mayoría de los otros disolventes ya que forma fácilmente composiciones azeotropicas con muchos otros disolventes. Esto puede incrementar o disminuir el punto de ebullición y por consiguiente la volatilidad del agua. Puesto que la velocidad
30 de evaporación del agua es muy sensible a la temperatura am-

biente, las condiciones de pre-cocido y cocido final deberan tener en consideración este factor.

Los acabados de la presente invención tienen la ventajosa capacidad de perder agua y disolventes orgánicos mas rápidamente que los acabados basados en copolí-
5 meros acrílicos solubles en agua.

En la siguiente tabla 1, se muestran los datos de un estudio de la relación tiempo-pérdida de peso a la velocidad de aire de la cámara de pulverización, que ilustra que la presente invención pierde líquido rápidamente sin
10 necesidad de calentar, lo cual es un factor de importancia a la hora de eliminar el problema de "chasquido".

TABLA 1

Tiempo para la liberación de agua y disolventes	Acabado de la presente invención	Sistemas Acabado soluble en agua.
Minutos	% sólidos	
2	42	1.5
5	52	25-37
10	80	35-53
15	85	45-63
20	88	50-67

Las películas aplicadas en el estudio anterior tenían un espesor de 0,00762 a 0,01016 ml. El acabado de la presente invención tenía un contenido en sólidos de 85% en la pistola. Los acabados solubles en agua (se estudiaron varios) tenían en contenido en sólidos del 22-30% en la
30 pistola.

EJEMPLO 2

En este ejemplo se prepara un segundo acabado para automóviles a base de un sistema acrílico en emulsión, algo diferente del sistema del ejemplo 1, y proyectado para proporcionar una ganancia en la resistencia al casquido y control de motas. Nuevamente, y variando la composición de la emulsión acrílica, pudo conseguirse una gama de propiedades. La siguiente lista describe las propiedades del sistema de pintura:

- 5
- 10 % Total sólidos = 30-45% en peso (a la viscosidad de pulverización)
- % Volátiles orgánicos = 12-20% en peso (aminas, butil "Cello-solve" y butanol)
- Viscosidad en aplicación = 16-25 segs. copa ford. No. 4 a 25°C
- 15 Brillo (20° cabeza) = 70-74 unidades para una formulación metálica típica
- 90 unidades para una formulación no metálica típica
- Espesor de película = 0,04318 a 0,0508 mm
- La Aplicación = 2 ó 3 capas con una evaporación de 1 1/2 min entre capas, seguido por 5-10 mins. en las condiciones ambientales de la cámara de pulverización.
- 20 = 5 mins. a 107-121°C seguido por 25 mins. a 149°C

Las condiciones anteriores de aplicación y cocción muestran una mejora significativa de la resistencia al casquido y control de motas.

Las condiciones de cocción para este sistema de pintura son mucho mas exigentes que las descritas para el sistema del ejemplo 1. Esta diferencia se debe a un cambio en la composición y nivel de copolímero acrílico disuelto. Las condiciones de cocción son aquí realmente sorprendentes a la:

30

vista del hecho de que la cocción inicial puede tener lugar por encima del punto de ebullición del agua.

A continuación se muestran composiciones típicas para esmaltes portadores de agua utilizando los esmaltes acrílicos, termo-endurecibles, a base de agua, de la presente invención:

5
10
15
20
25
30

<u>Color - Esmalte metálico azul claro</u>	<u>Partes en peso</u>
45% en peso total sólidos, latex de copolímero acrílico ^{a)}	42.79
30% en peso trietanolamina	0.4
Base de molino de ftalocianina azul ^{b)}	1.17
Base de molino Quindo Magenta ^{c)}	0.09
Aluminio resistente a los ácidos	2.89
"Cymel" 301	6.21
Copolímero acrílico disuelto ^{d)}	25.58
Butil "Cellosolve"	4.78
Butanol	1.06
Agua	13.16
agua/butil "Cellosolve" 80/20	1.88
Total	100.00

a. Metacrilato de metilo/estireno/acrilato de butilo/metacrilato de hidroxipropilo/ácido metacrílico en las cantidades respectivas (porcentaje en peso) de 42/10/40/5/3. RV = 0.37 dl/g.

b. Una mezcla Cowles de pigmento azul de ftalocianina (14 partes en peso), "Cymel" 301 (20 partes en peso), agua desionizada (33 partes en peso), butil "Cellosolve" (33 partes en peso) y una traza de trietanolamina, se prepara y se pasa dos veces a través de un molino de arena.

c. Igual que para b. excepto que en lugar de

pigmento azul de ftalocianina se utiliza pigmento quindo Magenta.

5 d. Metacrilato de metilo/acrilato de butilo/metacrilato de hidroxil propilo/ácido acrílico en las cantidades respectivas (% en peso) de 20,5/61,6/15,4/2,5. RV = 0,2 dl/g.

10 Este esmalte tenía un porcentaje en peso total de sólidos de 37,2 (sólidos en envase), un porcentaje en peso de disolvente de 20 y una viscosidad en copa Ford nº 4 de 65 segundos (viscosidad en envase).

El latex/resina de melamina-formaldehido/copolímero: disuelto. se combina en las siguientes partes en peso respectivas: 54/18/28.

15 En la siguiente tabla II se proporciona una lista de una gama de polímeros acrílicos disueltos compatibles. Los polímeros fueron evaluados, cada uno, teniendo una compatibilidad adecuada con un copolímero acrílico en latex consistente en metacrilato de metilo/estireno/acrilato de butilo/metacrilato de hidroxil propilo/ácido metacrílico en 20 las porciones respectivas (porcentaje en peso) de 42/10/40/5/3 y teniendo un valor RV de 0,34 dl/g y con "Cymel" 301 en la gama de relaciones (partes en peso) de copolímero en latex/copolímero disuelto/ "Cymel" 301 de 73-38/15-5/12.

TABLA II

25	Composición de copolímero disuelto		Viscosidad reducida RV dl/g
	No.	MMA/BA/HPMA/AA ^z % en peso	
	1.	20/60/15/5	0.104
	2.	30/50/15/5	0.123
30	3.	40/40/15/5	0,147

4.	50/30/15/5	0.157
5.	51.3/30.8/15.4/2.5	0.152
6.	52.9/31.8/10/5.3	0.151
7.	20.5/61.6/15.4/2.5	0.109
8.	21.2/63.5/10/5.3	0.103
9.	20.5/61/15.4/2.5	0.109
10.	20.5/61.6/15.4/2.5	0.144
11.	20.5/61.6/15.4/2.5	0.155

5

10

* MMA = metacrilato de metilo, BA = acrilato de butilo, HPMA = metacrilato de hidroxipropilo y AA = Acido acrílico.

15

El copolímero nº 11 se evalúa con el arriba mencionado latex de copolímero y "Cymel"301 en la gama de relaciones (partes en peso) de copolímero en latex/copolímero disuelto/"Cymel"301, de 63-53/25.35/12. Se preparan esmaltes metálicos de color azul claro que proporcionan acabados con un brillo, control de motas y resistencia al "casquido" mucho mas mejorados. El ensayo preliminar muestra que el sistema tiene un comportamiento QCT a 65,5°C, una adhesión y unas propiedades mecánicas, mejoradas, cuando el nivel de "Cymel" 301 se incrementa desde 12 a 18%, indicando que niveles incrementados de polímero soluble requieren niveles incrementados de "Cymel"301 de la fórmula. Se obtuvieron también buenos resultados con poca pérdida en sólidos de aplicación, con polímeros disueltos que tenían valores RV de 0,2 y 0,33 dl/g.

20

25

En la tabla III se ofrecen formulaciones y los valores RV para copolímeros en latex que fueron evaluados para utilizarse en la composición de revestimiento de la presente invención al objeto de seleccionar un resultado óptimo.

30

TABLA III

No.	Composición del latex de copolímero relaciones en % en peso MMA/S/BA/HPMA/MAA*	Copolímero/plastificante de adipato de dibencilo * *	Viscosidad reducida RV dl/g
1	52/10/30/5/3	90/10	0.42
2	52/10/30/5/3	"	0.34
3	52/10/30/5/3	"	0.22
4	62/10/20/5/3	"	0.32
5	42/10/40/5/3	"	0.32
6	62/0/30/5/3	"	0.35
7	42/20/30/5/3	"	0.32
8	42/10/40/5/3	100/0	0.54
9	42/10/40/5/3	"	0.361
10	42/10/40/5/3	"	0.33
11	52/10/30/5/3	"	0.32
12	32/10/50/5/3	"	0.35
13	52/0/40/5/3	"	0.34
14	32/20/40/5/3	"	0.34
15	12/10/70*/5/3	"	0.246
16	*BMA en lugar de BA 35/10/47*/5/3	"	0.216
17	*EHMA en lugar de BA 32/30/30/5/3	"	0.322
18	42/10/40/5/3	"	0.347
19	62/10/20/5/3	"	0.347
20	72/10/10/5/3	"	0.358
21	52/10/30/5/3	"	0.405
22	72/10/10/5/3	90/10	0.318
23	40/10/40/5/5	100/0	0.382
24	35/10/40/5/10	"	0.365
25	35/10/35/10/10	"	0.377
26	35/10/40/10/5	"	0.365

TABLA III (continuación)

No.	Composición del latex de copolímero relaciones en % en peso MMA/S/BA/HPMA/MAA*	Copolímero/plastificante de adipato de dibencilo **	Viscosidad reducida RV dl/g
27	10/42/40/5/3	"	0.406
28	0/52/40/5/3	"	0.348
29	0/62/30/5/3	"	0.382
30	10/52/30/5/3	100/0	0.35
31	10/40/40/5/5	"	0.37
32	10/35/40/5/10	"	0.375
33	10/35/35/10/10	"	0.342
34	10/35/40/10/5	"	0.357
35	22/10/60*/5/3 *EHMA en lugar de BA	"	0.375
36	46/10/36*/5/3 *EHA en lugar de BA	"	0.403
37	12/10/70*/5/3 *BMA en lugar de BA	"	0.33
38	35/10/47*/5/3 *EHMA en lugar de BA	"	0.33
39	57/10/25*/5/3 *EHA en lugar de BA	"	0.33

- *MMA = metacrilato de metilo
- S = estireno
- BA = acrilato de butilo
- HPMA = metacrilato de hidroxipropilo
- MAA = ácido metacrílico
- BMA = metacrilato de butilo
- EHMA = metacrilato de 2-etilhexilo
- EHA = acrilato de 2-etilhexilo

** preplastificado

En la siguiente tabla IV se muestran formulaciones de varios copolímeros en latex y copolímeros disueltos o solubles que resultan adecuadas para la formulación a composiciones de revestimiento según la presente invención. Se ofrecen formulaciones posibles de obtener usando los copolímeros. En todos los casos, la resina de melamina-formaldehído es "Cymel" 301.

5

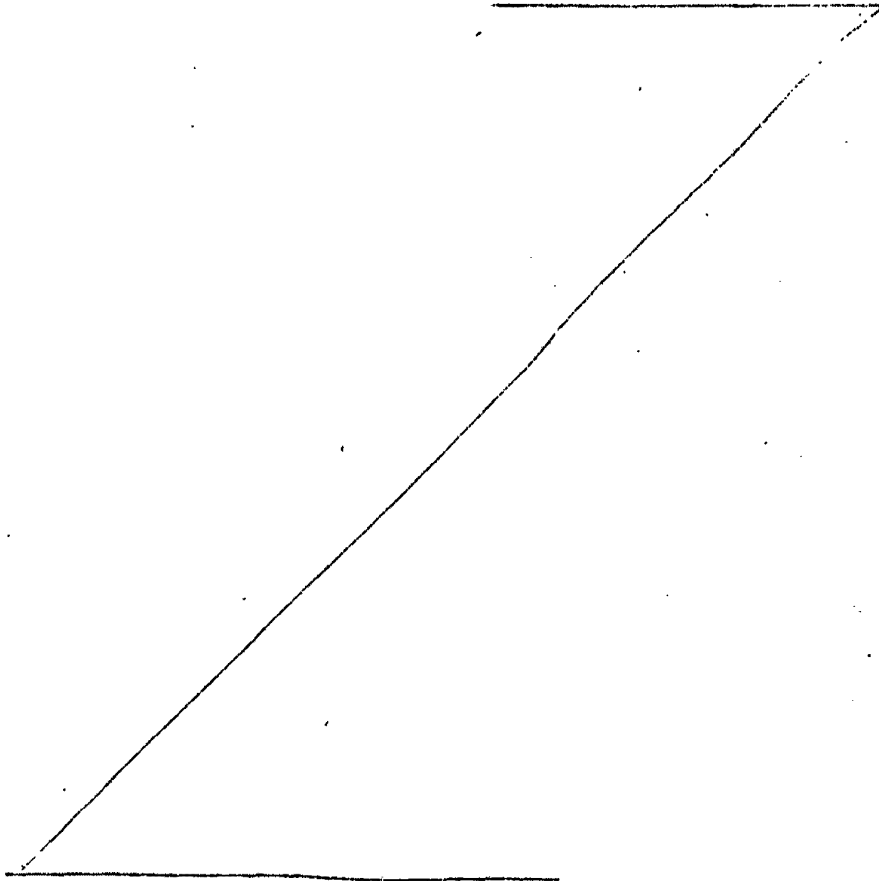


TABLA IV

Composición del copolímero en latex, relación MMA/S/BA/HPMA/MAA en % en peso	Viscosidad reducida RV dl/g	Composición del copolímero acrílico, relación MMA/BA/HPMA/AA en % en peso	Viscosidad reducida RV dl/g	Pigmento	Composición de revestimiento, relación en partes en peso de copolímero en latex/MF copolímero acrílico disuelto
42/10/40/5/3	0,33	20,5/61,6/15,4/2,5	0,2	mate y metálico azul claro	62,5/12,5/25 59,5/16,7/23,8 56,6/20,8/22,6 52,7/12,5/34,8 50,1/16,7/33,2 47,7/20,8/31,5
32/30/30/5/3	0,383	50/30/15/5	0,15	mate y metálico azul claro	81/12/7 (mate)
47/10/30/10/3	0,44	20,5/61,5/15,4/2,5	0,2	mate y metálico azul claro	73/12/15 (mate)
48/10/30/10/2	0,356			mate y metálico azul claro	73/12/15 (metálico)
32/25/30/10/3	0,33				57,5/12,5/30 (metálico)
37/10/40/10/3	0,42				
27/10/50/10/3	0,366				
7/10/70/10/3	0,429				
* BA substituido por BMA					

TABLA IV (continuación)

Composición del copolímero en latex, relación MMA/S/BA/HPMA/MMA en % en peso	Viscosidad reducida RV dl/g	Composición del copolímero acrílico, relación MMA/BA/HPMA/AA en % en peso	Viscosidad reducida RV dl/g	Pigmento	Composición de revestimiento, relación en partes en peso de copolímero en latex/MF/copolímero acrílico disuelto
32/30/30/5/3	0,383	20,5/61,6/15,4/2,5	0,2	metálico azul claro	54/18/28
47/10/30/10/3	0,44				
48/10/30/10/2	0,356				
52/25/30/10/3	0,33				
37/10/40/10/3	0,42				
27/10/50/10/3	0,366				
7/10/70/10/3* * BA sustituido por BMA	0,429				
42/10/40/5/3	0,36	20,5/61,6/15,4/2,5	0,194	metálico azul claro y metálico medio	52/18/30
42/10/40/5/3	0,45	20,5/61,6/15,4/2,5	0,321		
47/10/30/10/3	0,407				
52/10/30/5/3	0,387				
53/10/40/10/5	0,399				

MMA = metacrilato de metilo

HPMA = metacrilato de hidroxipropilo

BMA = metacrilato de butilo

S = estireno

MAA = ácido metacrílico

MF = melamina-formaldehído

BA = acrilato de butilo

AA = Acido acrílico

N O T A .-

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, también se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente, presentada en Inglaterra, bajo el número 31427/74, de fecha de 16 de julio de 1.974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION ACUOSA DE REVESTIMIENTO, TERMOENDURECIBLE; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento para preparar una composición acuosa de revestimiento, termoendurecible, caracterizado porque comprende mezclar, bajo condiciones tales que el pH sea de 6-9, (1) de 40 a 90 partes en peso aproximadamente de un latex acuoso de un copolímero preparado por técnicas de polimerización en emulsión y que tiene una viscosidad reducida del orden de 0,2 a 0,8 dl/g aproximadamente, medida a 25°C en dicloruro de etileno/etanol (95/5) en 0,5 gramos de copolímero por 100 ml de disolvente, comprendiendo el copolímero de 93 a 75 % en peso aproximadamente, basado en el peso total de copolímero, de uno o más monómeros principales elegidos del grupo consistente en estireno, metilestireno acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, itaconatos de alquilo, maleatos de alquilo y fumaratos de alquilo, en donde el grupo alquilo contiene de 1 a 12 átomos de carbono y de 7 a

25 % en peso aproximadamente, basado en el peso total de copolímeros, de monómeros reactivos que comprenden de 5 a 15% en peso aproximadamente, basado en el peso total de copolímero, de un acrilato o metacrilato de hidroxialquilo, en donde el grupo alquilo contiene de 2 a 4 átomos de carbono, y de 2 a 10% en peso aproximadamente, basado en el peso total de copolímero, de un ácido carboxílico α, β -etilénicamente insaturado; (2) de 5 a 40 partes en peso aproximadamente de un copolímero disuelto, compatible, amina-neutralizado, que tiene una viscosidad reducida del orden de 0,12 a 0,50 dl/g aproximadamente, medida a 25°C en dicloruro de etileno/etanol (95/5) a 0,5 g de copolímero por 100 ml de disolvente, comprendiendo el copolímero de 5 a 25% en peso aproximadamente, basado en el peso total del copolímero, de un acrilato o metacrilato de hidroxialquilo, en donde el grupo alquilo contiene de 2 a 4 átomos de carbono, de 2 a 15% en peso aproximadamente, basado en el peso total de copolímero, de un ácido carboxílico α, β -etilénicamente insaturado, y de 93 a 60% en peso aproximadamente, basado en el peso total de copolímero, de uno o más monómeros elegidos del grupo consistente en estireno, acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, itaconatos de alquilo, maleatos de alquilo y fumaratos de alquilo, en donde el grupo alquilo contiene de 1 a 12 átomos de carbono y (3) de 8 a 40 partes en peso aproximadamente de una resina de melamina-formaldehído soluble o dispersable en agua; totalizando 100 partes en peso la suma de las cantidades a mezclar de los componentes (1), (2) y (3).

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el latex de copolímero, componente (1), se mezcla en una cantidad de 45 a 80 partes en peso

aproximadamente por 100 partes en peso de la composición de revestimiento.

5 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la viscosidad reducida del latex de copolímero, componente (1), es de 0,35 a 0,7 dl/g aproximadamente.

10 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el latex de copolímero, componente (1), comprende de 93 a 85% en peso aproximadamente, basado en el peso total de copolímero, de los monómeros principales; de 5 a 20% en peso aproximadamente, basado en el peso total de copolímero, de monómeros reactivos que comprenden de 5 a 15% en peso, basado en el peso total de copolímero, del acrilato o metacrilato de hidroxialquilo; y de 2 a 5% en peso
15 aproximadamente, basado en el peso total de copolímero, del ácido carboxílico α, β -etilénicamente insaturado.

20 5^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque los monómeros principales se eligen del grupo consistente en estireno, metacrilato de metilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo y metacrilato de 2-etilhexilo.

25 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque los acrilatos de hidroxialquilo son acrilato de hidroxietilo y acrilato de hidroxipropilo y los metacrilatos de hidroxialquilo son metacrilato de hidroxipropilo y metacrilato de hidroxietilo.

7^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el ácido carboxílico α, β -etilénicamente insaturado es ácido acrílico o metacrílico.

8^a.- Procedimiento según la reivindicación

ción 1ª, caracterizado porque el copolímero del componente (1) comprende estireno/metacrilato de metilo/acrilato de metilo/monómeros reactivos, en el siguiente porcentaje en peso 73-0/73-0/20-50/7-20, respectivamente.

5

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el copolímero del componente (1) comprende estireno/metacrilato de metilo/metacrilato de butilo/monómeros reactivos, en el siguiente porcentaje en peso 0-43/0-43/50-93/7-20, respectivamente.

10

10ª.-Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el copolímero de componente (1) comprende estireno/metacrilato de metilo/acrilato de 2-etilhexilo/monómeros reactivos, en el siguiente porcentaje en peso 0-78/0-78/15-40/7-20, respectivamente

15

11ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el copolímero del componente (1) comprende estireno/metacrilato de metilo/metacrilato de 2-etilhexilo/monómeros reactivos, en el siguiente porcentaje en peso 0-53/0,53/40-70/7,20, respectivamente.

20

12ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el copolímero disuelto del componente (2) se mezcla en una cantidad de 15 a 35 partes en peso aproximadamente por 100 partes en peso de la composición de revestimiento, cuando esta última se emplea para formular sistemas pigmentados con escamas metálicas-

25

13ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el copolímero disuelto del componente (2), se mezcla en una cantidad de 7 a 30 partes en peso aproximadamente por 100 partes en peso de la composición de revestimiento, cuando esta última se emplea para formular

30

sistemas pigmentados no metálicos.

14^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizados porque la viscosidad reducida del copolímero disuelto del componente (2) es de 0,15 a 0,45 dl/g aproximadamente.

5

15^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el copolímero disuelto del componente (2) comprende de 10 a 15 % en peso aproximadamente, basado en el peso total de copolímero de un acrilato o metacrilato de hidroxil alquilo; de 2 a 5% en peso aproximadamente, basado en el peso total de copolímero, de un ácido carboxílico α, β -etilénicamente insaturado; de 88 a 80% en peso aproximadamente, basado en el peso total del copolímero, de uno o más monómeros, elegidos entre estireno, acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, itaconatos de alquilo, maleatos de alquilo y fumaratos de alquilo, en donde el grupo alquilo contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

10

15

16^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el copolímero disuelto del componente (2) comprende estireno/metacrilato de metilo/acrilato de butilo/metacrilato de hidroxipropilo/ácido acrílico, en el siguiente porcentaje en peso 0-30/0-63/70-25/10-20/2-5.

20

17^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la resina de melamina-formaldehído del componente (3) se mezclan en una cantidad de 8 a 15 partes en peso aproximadamente por 100 partes de la composición de revestimiento, cuando están presentes los niveles más bajos del copolímero disuelto del componente (2).

25

18^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la resina de melamina.formal-

30



dehido del componente (3) se mezcla en una cantidad de 15 a 30 partes en peso aproximadamente por 100 partes en peso de la composición de revestimiento, cuando están presentes los niveles mas elevados del copolímero disuelto del componente (2).

5 19*.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la resina de melamina-formaldehido se elige entre la resina de melamina-formaldehido convencionales que tienen una relación de grupos $-CH_2OR$ a grupos $-CH_2OH$, en donde R es alquilo inferior, de al menos 5:1.

10 20*.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el copolímero del componente (1) comprende tambien de 1 a 5 % en peso aproximadamente, basado en el peso total del monómeros, de un monómero iónico elegido del grupo consistente en metacrilato de 2-sulfoetilo, sulfonato de vinilo y sulfonato de alilo, cuyo monómero iónico
15 funciona como material estabilizante para la dispersión de copolímero.

20 21*.-Procedimiento para preparar una composición acuosa de revestimiento, termoendurecible; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 36 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 5 OCT. 1976

CANADIAN INDUSTRIES LIMITED.

GOMEZ ACEBO Y MOUET
p. Firmados L. Gato Fernández

