

17 OCT. 1975

P.-61.528

7816-SP

44 1878

MEMORIA DESCRIPTIVA IN. CL. CO8G

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 1144 East Market Street, Akron, Ohio,  
Estados Unidos de América.

por: "UN METODO PARA PREPARAR UNA RESINA"

11.10.75

- 1 -

**POOR  
QUALITY**

La presente invención se realaciona con una composición de resina en partículas, reducible en agua, una mezcla reducible en agua de una resina de esta clase con solventes y plastificantes, una forma reducida en agua de una mezcla de esta clase apropiada para un recubrimiento, y un recubrimiento preparado con una mezcla reducida en agua de esta clase. La presente invención se relaciona particularmente con materiales de esta clase que utilizan una resina que tiene una parte principal derivada de una mezcla balanceada de monómeros que aumentan la hidrofobicidad y una parte pequeña derivada de monómeros que aumentan la hidrofili-  
5 cubricidad.  
10 cilidad.

Anteriormente fueron preparadas diversas resinas y utilizadas para la finalidad de proveer diversos recubrimientos protectores. Ejemplos de resinas de esta clase son las preparadas polimerizando en emulsión acuosa mezclas de diversos materiales tales como cantidades pequeñas o medianas de monómeros como ser estireno y metacrilato de metilo, y cantidades medianas o grandes de monómeros tales como acrilato de 2-etilhexilo y ácido metacrílico. En general, estas resinas son insolubles en agua. Por consiguiente, en la práctica general, las resinas preparadas a partir de estos monómeros han sido disueltas en un solvente orgánico apropiado para proveer una solución  
15  
20  
25

de recubrimiento, o bien han sido dispersadas en  
agua con ayuda de agentes substancialmente emulsio-  
nantes o surfactantes. Estas dispersiones en agua,  
cuando se las utiliza para preparar recubrimientos,  
5 requieren por lo general endurecedores adicionales  
para vencer los agentes emulsionantes y curativos  
residuales para formar ligaduras cruzadas en la re-  
sina cuando se desea recubrimientos insolubles en  
agua. De lo contrario, estos recubrimientos prepa-  
10 rados a partir de una dispersión en agua simplemente  
se escurrirían con un lavado con agua.

Una seria desventaja de las soluciones en  
solvente orgánico es su inherente toxicidad poten-  
cial, inflamabilidad y contaminación ambiental. Co-  
15 mo resultado, es altamente deseable una dispersión  
o solución en agua que sea comercialmente útil.

Por consiguiente, una de las finalidades  
de la presente invención es proveer una resina for-  
mada por polimerización en emulsión acuosa que pue-  
20 da ser convenientemente dispersada o disuelta en un  
medio acuoso para formar una composición de recubri-  
miento apropiada.

De acuerdo con la presente invención, se  
prepara una resina, apropiada para una composición  
25 reducible en agua, que tiene un punto de ablanda-

11.10.75

miento de anillo y bola comprendido en la gama de aproximadamente 100 a 300°C, mediante el método que comprende polimerizar en emulsión acuosa con radicales libres, en un medio acuoso que tiene un pH comprendido en la gama de aproximadamente 2 a 7, o polimerizando en solución orgánica con radicales libres, una mezcla de monómeros que comprende, en base al 100% en peso de monómeros, (A) aproximadamente 60 a 95% en peso, y de preferencia aproximadamente 70 a 85% en peso, de por lo menos un monómero que aumenta la hidrofobicidad, con segmento duro, elegido entre estireno,  $\alpha$ -metilestireno, acrilonitrilo, viniltolueno, metacrilato de metilo, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, (B) aproximadamente 0 a 35% en peso, y de preferencia aproximadamente 15 a 25% en peso, de por lo menos un monómero que aumenta la hidrofobicidad, con segmento blando, elegido de por lo menos un acrilato elegido entre acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de laurilo, metacrilato de isodecilo, metacrilato de butilo, metacrilato de isobutilo, por lo menos un éter vinílico elegido entre éter etílico, butílico, octílico, decílico y cetilvinílico y/o por lo menos un dieno elegido entre 1,3-butadieno, isopreno y 2,3-dimetilbutadieno, siempre que dichos dienos de la parte de monómero (B) y dicho cloruro de vinilo y

cloruro de vinilideno de la parte de monómero (A) no sean mezclados entre sí y copolimerizados, y (C) aproximadamente 3 a 15% en peso, y de preferencia aproximadamente 3 a 10% en peso, de por lo menos un ácido orgánico que aumenta la hidrofili-  
5 cidad, seleccionado del grupo que comprende ácido acrílico, metacrílico, fumárico, itacónico y maleico.

También, de acuerdo con la presente invención, una composición reducible en agua comprende una mezcla  
10 o solución de 100 partes en peso de dicha resina con aproximadamente 50 a 100 partes en peso de un solvente para la misma que es coalescente, de preferencia soluble en agua, elegido en general del grupo que comprende éter monometílico de glicol etilénico, éter  
15 monoetílico de glicol etilénico, éter monobutílico de glicol etilénico, éter monobutílico de glicol dietilénico, acetato de éter monoetílico de glicol dietilénico, éter dietílico de glicol dietilénico, acetato de éter monometílico de glicol etilénico, metil etil ceto  
20 na, acetona, metil propil cetona y diacetona alcohol y aproximadamente 5 a 70 partes en peso de por lo menos un plastificante compatible con la resina caracterizado por un punto de fusión de aproximadamente -40 a 25°C, un punto de ebullición de por lo  
25 menos 95°C y un parámetro de solubilidad de aproxi-

madamente 8 a 16.

5 También, de acuerdo con la presente invención, se provee una composición de recubrimiento a la cual se prepara mezclando y haciendo reaccionar una cantidad suficiente de una amina volátil con dicha mezcla reducible en agua y mezclando con agua de modo de formar una dispersión estable o solución de dicha composición que tiene un pH de aproximadamente 8 a 14, en que se elige dicha amina del grupo que comprende aminas primarias, secundarias y terciarias que tienen un punto de fusión comprendido en la gama de aproximadamente -40 a 25°C y un punto de ebullición comprendido en la gama de aproximadamente 50 a 150°C.

15 También, de acuerdo con la presente invención, se provee un recubrimiento substancialmente insoluble en agua sobre un substrato que tiene un espesor comprendido en la gama de aproximadamente 0,0254 a 1,02 mm, y de preferencia aproximadamente 0,0254 a 0,127 mm, que se prepara aplicando dicha composición de recubrimiento a una superficie de substrato y secando el recubrimiento, así aplicado, de manera de eliminar dicha agua, amina y solvente coalescente.

20 Aunque no se ha llegado a comprender todavía por completo el verdadero mecanismo de la presen-

te invención, se cree que el resultado notable que se logra es causado por la formación de una resina que tiene un equilibrio de elementos hidrófobos, de preferencia un equilibrio particular de elementos hidrófobos duros y blandos, con una parte pequeña de elementos hidrófilos que tienen una semejanza con un surfactante polímero. Un polímero de esta clase dirigido por surfactante coactúa entonces con una combinación de un solvente coalescente para la resina misma y plastificante compatible. En efecto, el resultado es una composición reducible en agua en que la cantidad esperada de solvente coalescente ha sido reducida substancialmente por el plastificante. En efecto, esta es una particularidad especialmente importante. Incluso se ha comprobado que se puede mezclar con éxito algunos típicos y esencialmente no solventes, tales como aceite mineral normal, con parte de la composición coactiva de la presente invención y reducir con agua la mezcla resultante o que tiene la propiedad de ser reducible con agua.

Otro beneficio importante de la composición coactiva reducible en agua de la resina, es que se puede formar en general dispersiones o soluciones en agua sin el normalmente consiguiente requisito y problema de cantidades substanciales de agentes surfactantes

o emulsionantes, aunque se puede usar esta clase de agentes si así fuera conveniente. El problema típicamente involucrado en el uso de grandes cantidades de estos materiales, es que por lo general inhiben las propiedades físicas de un recubrimiento de la resina, a menos que se utilicen curativos y/o endurecedores adicionales.

Las cantidades substanciales de los agentes surfactantes hasta ahora necesarios, han requerido por lo tanto típicamente la adición correspondiente de endurecedores o curativos para la resina, para fines de recubrimiento. Esto se debe a que, después de secar, el recubrimiento puede contener cantidades residuales del surfactante que pueden degenerar tanto las propiedades físicas del recubrimiento como la solubilidad en agua. En ausencia de los endurecedores y curativos, un recubrimiento de esta clase, sobre el exterior de una estructura edificada, tendería a desprenderse por lavado durante el primer aguacero.

Por lo tanto, es una particularidad distintiva de la presente invención, que la combinación única de dicha resina con el plastificante necesario, facilita la preparación de una dispersión estable de la resina en agua con mínimo uso de solvente coalescente y además permite la preparación de un recubrimiento substancialmente insoluble en agua de la resina

coalescida.

Al poner en práctica la presente invención, es necesario que una parte principal de los monómeros forme un segmento duro de naturaleza hidrófoba a partir de monómeros elegidos del grupo que comprende estireno,  $\alpha$ -metilestireno, acrilonitrilo, viniltolueno, metacrilato de metilo, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. También, al poner en práctica la presente invención, se prefiere, y por lo general es necesario, que una parte pequeña substancial de los monómeros forme un segmento relativamente blando que es también de naturaleza hidrófoba y elegido del grupo que comprende monómeros de acrilato, de éter vinílico y ciertos tipos de dieno. Para el denominado segmento blando hidrófobo, se prefiere por lo general los monómeros de acrilato de butilo, de acrilato de 2-etilhexilo y de éter butilvinílico.

Se requiere o se permite una cantidad solamente muy pequeña del ácido orgánico que aumenta la hidrofilicidad, de preferencia aproximadamente 3 a 10% en peso. Para el segmento que aumenta la hidrofilicidad, se prefiere por lo general que el ácido sea elegido del grupo que comprende ácidos acrílico y metacrílico y se prefiere especialmente usar una cantidad solamente mínima para proveer una magnitud sola-

11.10.75

mente mínima de carboxilación de la resina misma.

Para la preparación de la resina de la presente invención, se desea por lo general producirla en un medio de emulsión acuosa que tiene un pH comprendido en la gama de aproximadamente 2 a 7. Se puede ajustar simplemente el pH con una base inorgánica tal como una base elegida del grupo que comprende hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de amonio. Se lleva a cabo esta polimerización mediante medios ya conocidos, como ser agitación apropiada, control general del reactor y de la reacción, y comúnmente a una temperatura comprendida en la gama de aproximadamente 5 a 80°C. Se comprenderá que es posible utilizar los agentes surfactantes o emulsionantes y los catalizadores generadores de radicales libres típicos. También se recupera la resina de la emulsión mediante métodos en general aceptados, tales como coagulación, evaporación y expulsión de modo de obtener una resina dura en partículas.

En este punto, sería de esperar que, para proveer una composición de recubrimiento apropiada, sería necesario preparar ya sea una solución de la resina o una emulsión o suspensión típica en agua. En realidad, si así fuera conveniente, se puede emplear estos métodos. Sin embargo, la condición única de la pre

sente invención, proporciona una resina, y un sistema de composición de resina coactiva, que actúan en cierto modo como su propio surfactante y por lo tanto es más fácilmente reducible en agua con la inclusión de plastificantes y solvente coalescente, si fuera necesario.

En este sentido, se prepara una composición filmógena reducible en agua utilizando una mezcla de la resina con solvente coalescente y plastificante apropiados. Se prefiere que dicho solvente coalescente sea por lo menos miscible con agua y aún más preferiblemente que sea soluble en agua. De los diversos solventes que se pueden utilizar, se prefiere por lo general el éter monobutílico de glicol etilénico, éter monoetílico de glicol etilénico, éter monometílico de glicol dietilénico, éter monoetílico de glicol dietilénico y éter monobutílico de glicol dietilénico. Corresponde observar que en la mayoría de los casos, si así fuera deseable, se puede mezclar directamente el solvente y plastificante con la resina en su emulsión en agua o látex sin su recuperación normal en la forma seca. En una operación de esta clase, el compuesto estará automáticamente en una forma reducida en agua, cuando se emplea suficiente amina.

De los diversos plastificantes, se desea que

11.10.75

se haya seleccionado uno que sea líquido a la temperatura ambiente, por ejemplo a 25°C, y que tenga un punto de ebullición suficientemente elevado, de preferencia por lo menos 100°C, y aún más preferiblemente por lo menos 150°C, de modo que no se volatilicen de la composición de recubrimiento cuando se la aplica a un substrato. En realidad, el plastificante debe aumentar la insolubilidad en agua de un recubrimiento secado de la resina coalescida. Además, el plastificante o mezcla de plastificantes deberá caracterizarse por ser compatible con la resina misma. Para esta caracterización, se requiere un parámetro de solubilidad comprendido en la gama de aproximadamente 8 a 16. Este parámetro de solubilidad es del tipo descrito en The Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Volumen 3, pág. 854. 1965, John Wiley and Sons, Inc., que se determina simplemente mediante la ecuación:

$$\delta = (\xi F)/V = \xi F/PM/d$$

donde  $\delta$  = parámetro de solubilidad

$\xi F$  = suma de las pertinentes constantes de atracción molar de grupos determinadas por Small, P.A. *J Appl Chem* 3, 71, (1953)

$V$  = volumen molar a 25°C.

PM = peso molecular

d = densidad a 25°C.

Para esta finalidad se puede utilizar diversos plastificantes. Por ejemplo, pueden ser del tipo  
5 enumerado en Federation Series On Coatings Technology, Unit twenty-two, titulada "Plasticizers", publicada Abril, 1974, siempre que satisfagan los requisitos de punto de fusión, punto de ebullición y compatibilidad.

De los diversos plastificantes son representativos los plastificantes cíclicos, tales como ésteres  
10 res de ácido fosfórico, ésteres de anhídrido ftálico y ésteres de ácido trimelítico como así también N-ciclohexil-p-toluensulfonamida, sebacato de dibencilo, dibenzoato de glicol dietilénico, di-t-octilfeniléter, di-  
15 benzoato de dipropanodiol, N-etil-p-toluensulfonamida, isopropilidendifenoxipropanol, naftaleno alquilado, di benzoato de glicol polietilénico, o-p-toluensulfonamida, dibenzoato de trimetilpentanodiol y monobenzoato de monoisobutirato de trimetilpentanodiol.

De los diversos plastificantes acíclicos son representativos los ésteres de ácido adípico, ésteres  
20 de ácido azelaico, ésteres de ácido cítrico, ésteres de ácido acéticítrico, ésteres de ácido mirístico, ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácido ricinoleico,  
25 ésteres de ácido acetilricinoleico, ésteres de ácido sebacico, ésteres de ácido esteárico, ésteres epoxida-

dos, como así también dicaprilato de 1,4-butanodiol, butoxietil perlargonato di [(butoxi)etoxi]metano, tartrato de dibutilo, dipelargonato de glicol dietilénico, diglicolato de diisooctilo, nonanoato de isodecilo, di(2-etilbutirato) de glicol tetraetilénico, di(2-etilhexanoato) de glicol trietilénico, dipelargonato de glicol trietilénico y diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol.

Diversos plastificantes adicionales, cíclicos, acíclicos, y otros, incluyen parafinas cloradas, terfenilos hidrogenados, fenoles substituidos, glicoles propilénicos, ésteres de glicol polipropilénico, ésteres de glicol polietilénico, melaminas, aceites de soya epoxidados, melaminas, ésteres de abietato hidrogenados líquidos, ésteres de epoxitalato, glicolatos de alquilftalilarquilo, sulfonamidas, ésteres de sebacato, epóxidos aromáticos, epóxidos alifáticos, poli( $\alpha$ -metilestireno)líquido, ésteres de maleato, ésteres de melitato, benzoatos, ésteres bencílicos, tartratos, succinatos, isoftalatos, ortoftalatos, butiratos, fumaratos, glutaratos, dicaprilatos, dibenzoatos y ésteres dibencílicos. Corresponde hacer notar que se puede emplear también polímeros y copolímeros de peso molecular relativamente bajo, derivados de monoolefinas que contienen 4 a 6 átomos de carbono, mezclas

de diolefinas y monoolefinas que contienen 4 a 6 átomos de carbono, como así también hidrocarburos de esta clase y mezclas de hidrocarburos con estireno y/o  $\alpha$ -metilestireno.

5 Se prepara los ésteres preferidos mediante la reacción de ácidos carboxílicos y dicarboxílicos que incluyen ácidos grasos, tales como los ácidos ftálicos, ácido benzoico, ácido dibenzoico, ácido adipico, ácido sebácico, ácido esteárico, ácido maleico, 10 ácido tartárico, ácido succínico, ácido butírico, ácido fumárico y ácido glutárico con dioles de hidrocarburo, de preferencia dioles de hidrocarburo saturado que tienen aproximadamente 7 a 13 átomos de carbono.

15 De diversos ésteres de ácido fosfórico son representativos el fosfato de cresilo y difenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de dibutilo y fenilo, fosfato de difenilo y octilo, fosfato de metilo y difenilo, fosfato de tributilo, fosfato de trifenilo, fosfato de 20 tri(2-butoxi)etilo, fosfato de tri(2-cloretilo), fosfato de tri-(2-cloropropilo) y fosfato de trioctilo.

De diversos ésteres de anhídrido ftálico son representativos el ftalato de butilo y octilo, ftalato 25 de butilo y 2-etilhexilo, ftalato de butilo y octilo

normal, ftalato de dibutilo, ftalato de dietilo, ftalato de diisodécilo, ftalato de dimetilo, ftalatos de dioctilo, ftalato de di(2-etilhexilo), ftalato de diisooctilo, ftalato de ditridecilo, ftalato de hexilo normal y decilo normal, ftalato de octilo normal y de ~~decilo normal~~, ftalato de alquilo y bencilo, ftalato de bis(4-metil-1,2-pentilo), ftalato de butilo y bencilo, ftalato de butilo y ciclohexilo, ftalato de di(2-butoxietilo), ftalato de diciticlohexilo e isodécilo, ftalato de diciticlohexilo, isoftalato de dietilo, ftalato de diheptilo normal, ftalato de dihexilo, ftalato de diisononilo, ftalato de di(2-metoxietilo), isoftalato de dimetilo, ftalato de dinonilo, ftalatos de dioctilo, ftalato de dicapriilo, isoftalato de di(2-etilhexilo), ftalatos de dioctilo mixtos, ftalato de difenilo, ftalato de 2-(etilhexilo) e isobutilo, glicolato butílico de butilo y ftalilo, glicolato etílico de etilo (y metilo) y ftalilo, ftalato de glicol polipropilénico y bis(amilo), ftalato de hexilo e isodécilo, ftalato de isodécilo y tridecilo, y ftalato de isooctilo e isodécilo.

De ésteres de ácido trimelítico son representativos el trimelitato de triisooctilo, trimelitato de trioctilo normal y decilo normal, trimelitato de trioctilo, trimelitato de tri(2-etilhexilo), trime-

litato de trihexilo normal y decilo normal, trimelitato de trihexilo normal, trimelitato de triisodecilo y trimelitato de triisononilo.

5 De diversos ésteres de ácido adípico son representativos el adipato de di[2-(2-butoxi)etilo], adipato de di(2-etilhexilo), adipato de diisodecilo, adipatos de dioctilo (incluyendo adipato de diisooctilo), adipato de hexilo normal y decilo normal, adipato de octilo normal y decilo normal y adipato de diheptilo normal.

10 Ejemplos representativos de ésteres de ácido sebácico son sebacato de dibutilo, sebacato de di(2-etilhexilo), sebacato de dibutoxi etilo, sebacato de diisooctilo y sebacato de diisopropilo.

15 Ejemplos representativos de ésteres de ácido azelaico son azelato de di(2-etilhexilo), azelato de dicitclohexilo, azelato de diisobutilo y azelato de diisooctilo.

20 Al poner en práctica la presente invención, se reduce con agua la composición reducible en agua de resina, plastificantes y solvente coalescente, si se le usa, neutralizando los grupos carboxilo de la resina con una amina apropiada y mezclando con agua. La dispersión o solución resultante puede caracterizarse por lo general por ser estable sin precipita-

25 zarse por lo general por ser estable sin precipita-

ción apreciable, si la hay, de la resina durante un período de por lo menos 30 días y de preferencia durante un período de por lo menos 365 días o más aproximadamente a 25°C.

5

Para la finalidad de reaccionar con los grupos carboxilo de la resina preparada, se puede emplear diversas aminas relativamente volátiles. De las diversas aminas primarias son representativas la etilamina, propilamina, butilamina, isoamilamina, amilamina, hexilamina, heptilamina y etanolamina. De las diversas aminas secundarias son representativas la dietilamina y etaletanolamina y morfolina. De las diversas aminas terciarias son representativas la dimetiletanolamina, dimetilamina y 2-metil-1-aminopropanol y N-metilmorfolina.

10

15

En general, para las finalidades de la presente invención, se emplea aproximadamente 100 a 400 partes en peso de agua por cada 100 partes en peso de resina neutralizada, aunque comúnmente se puede usar más o menos agua de acuerdo con que se desee una dispersión o solución de alta o de baja viscosidad, o de que se desee un alto o bajo contenido de sólidos. También depende del tipo y cantidad de solvente coalescente y plastificante que se utilizan. La composición de recubrimiento reducida en agua, como disper-

20

25

sión o solución acuosa, es aplicada como recubrimiento sobre una superficie de substrato apropiado, tal como madera, mampostería, diversos plásticos y diversos metales. Del recubrimiento se evaporan el agua, amina y solvente coalescente, por lo general a una temperatura comprendida en la gama de aproximadamente 20 a 100°C, y de preferencia aproximadamente 25 a 50°C, de modo de dejar un recubrimiento substancialmente insoluble en agua de la resina coalescida y plastificante. En general, se puede preparar un recubrimiento de esta clase y aplicarlo sin necesidad de agentes endurecedores o curativos adicionales para disminuir la sensibilidad al agua.

Por lo tanto, es una particularidad importante de la presente invención que se forma un recubrimiento durable sobre un substrato por preparación de una resina particular que tiene elementos hidrófilos e hidrófobos balanceados, de preferencia con un balance adicional de segmentos duros y blandos, y la formación de una composición reducida con agua, de una resina de esta clase, con una combinación de solvente coalescente y plastificante compatible.

Se ilustra más completamente la puesta en práctica de la presente invención con referencia a los siguientes ejemplos que se deben interpretar a

título ilustrativo y no limitativo del alcance de la invención. Todas las partes son en peso, a menos que se indique lo contrario.

#### EJEMPLO I

5                   Mediante el siguiente método se prepara di-  
versas resinas que son apropiadas para preparar com-  
posiciones reducibles en agua, indicándoles aquí como  
Experimentos A-G.

10                   En un reactor se introduce agua, emulsionan-  
tes apropiados, catalizador generador de radicales li-  
bres y una cantidad suficiente de hidróxido de amonio  
con pirofosfato de potasio para alcanzar un pH de apro-  
ximadamente 3,1 a 6. Se ajusta la mezcla hasta una  
15                   temperatura de aproximadamente 30°C. Con agitación,  
se agrega monómeros a la mezcla y se los deja polime-  
rizar a una temperatura de aproximadamente 45°C duran-  
te aproximadamente 8 hr. Se Coagula entonces el látex  
resultante y se le seca para formar una resina en par-  
20                   tículas que tiene un punto de ablandamiento de anillo  
y bola comprendido en la gama de aproximadamente 100  
a 300°C. El punto de ablandamiento de anillo y bola  
es del tipo determinable por el método ASTM E28-  
58T.

25                   En este ejemplo, se emplea diversas mezclas  
de monómeros que se resumen en la siguiente Tabla 1.  
Las columnas A-G representan los experimentos A a G

con sus correspondientes cantidades de monómeros, en partes en peso.

TABLA 1

5

<u>Monómeros</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>
A) Segmento duro							
10	estireno	55	56	45	45	65	65 70
	$\alpha$ -metilestireno	14	--	--	--	--	--
	acrilonitrilo	--	--	25	--	--	--
	viniltolueno	--	--	--	25	--	--
15	metacrilato de metilo	--	15	--	--	--	--
B) Segmento blando							
20	acrilato de 2-hetilhexilo	25	--	--	--	20	--
	acrilato de butilo	--	25	--	25	25	-- 25
	acrilato de etilo	--	--	25	--	--	--

25

11.10.75

C) Monómero que  
aumenta la hidrofili-  
cidad

	ácido acrílico	--	--	--	--	10	15	--
5	ácido metacrílico	6	4	5	5			5

EJEMPLO II

Se prepara composiciones de recubrimiento fil-  
mógenas reducibles en agua mezclando 100 partes de va-  
rias de las diversas resinas producidas de acuerdo con  
el Ejemplo I, con 60 partes de solvente coalescente y  
60 partes de diversos plastificantes individuales. En  
general, se puede variar el solvente coalescente en la  
gama de aproximadamente 60 a 85 partes y se puede va-  
riar el plastificante en la gama de aproximadamente 10  
a 100 partes, lo cual depende un poco de la cantidad  
de solvente coalescente que se utiliza.

Para los fines de este ejemplo, se denomina  
los experimentos sobre una base total, como AA-GG de  
modo de corresponder a las resinas A-G producidas en  
el Ejemplo I, y se los indica en la Tabla 2. Los plas-  
tificantes están indicados en forma tabulada y están  
numerados 1 a 15. Por lo tanto, la Tabla 2 representa  
en realidad 7 veces 15, ó 105, experimentos individua-  
les. Se prepara las mezclas mezclando los materiales

a diversas temperaturas en la gama de aproximadamente 25 a 80°C. Por lo general, se prepara las mezclas mezclando durante un periodo en la gama de aproximadamente 20 a 60 min.

5 En la siguiente Table 2 se puede ver más claramente la tabulación de los diversos solventes, coalescentes y plastificantes utilizados.

TABLA 2

<u>Solventes coalescentes y plastificantes</u>	<u>AA</u>	<u>BB</u>	<u>CC</u>	<u>DD</u>	<u>EE</u>	<u>FF</u>	<u>GG</u>
A) Solventes coalescentes							
éter monoetílico de glicol etilénico	--	60	60	--	--	--	--
éter monobutílico de glicol etilénico	60	00	00	60	60	60	60
B) Plastificantes							
1) parafina clorada (50% de cloro)	60	60	60	60	60	60	60
2) terfenilo hidrogenado	60	60	60	60	60	60	60
3) Fosfato de tributoxietilo	60	60	60	60	60	60	60
4) Fenol estirenado	60	60	60	60	60	60	60
5) dibenzoato de glicol polipropilénico	60	60	60	60	60	60	60

6) fosfato de tricresilo	60	60	60	60	60	60	60
7) adipato de diisooctilo	60	60	60	60	60	60	60
8) glicolato butílico de butilftalilo	60	60	60	60	60	60	60
9) N-etiltoluensulfonamidas (isómeros mixtos)	60	60	60	60	60	60	60
10) sebacato de diisooctilo	60	60	60	60	60	60	60
11) ftalato de diisodécilo	60	60	60	60	60	60	60
12) melitato de triisodécilo	60	60	60	60	60	60	60
13) dibenzoato de glicol di-propilénico	60	60	60	60	60	60	60
14) azelato de diisooctilo	60	60	60	60	60	60	60
15) citrato de tri-2-etil-hexilo	60	60	60	60	60	60	60

15

### EJEMPLO III

20

25

Se prepara varias composiciones de recubrimiento reducidas con agua, simplemente mezclando diversas composiciones de recubrimiento con agua, después de haber se agregado suficiente dimetil etanolamina, para lograr un pH de la dispersión o solución de agua resultante en la gama de aproximadamente 8 a 14. Se forma las composiciones reducidas con agua mezclando aproximadamente 330 partes de agua con las composiciones neutralizadas con amina de los Experimentos AA a GG a una temperatura com

11.10.75

5 prendida en la gama de aproximadamente 25°C a 80°C durante un periodo de aproximadamente 20 a 60 min. Se forma dispersiones o soluciones estables, las cuales resultan estables durante un período de por lo menos 30 días aproximadamente a 25°C.

10 Se forma recubrimientos de las composiciones reducidas con agua AA a GG sobre substratos elegidos entre vidrio, aluminio y acero que tienen espesores comprendidos en la gama de aproximadamente 0,0254 a 0,0762 mm que, al secarlos para eliminar el agua, solvente coalescente y amina, resultan esencialmente impermeables al agua. Se forma las películas aplicando los recubrimientos al substrato y secándolas a una temperatura comprendida en la gama de aproximadamente 20 a 80°C durante aproximadamente 8 a 15 24 hr.

#### EJEMPLO IV

20 El uso de plastificantes en la presente invención ha hecho posible, en una manera única, utilizar solventes que por lo general no se consideran verdaderos solventes para la resina misma. De estos no solventes típicos son representativas las esencias minerales aromáticas que contienen un máximo de aproximadamente 20% en volumen de contenido aromático.

25

11.10.75

Ejemplo de una composición de recubrimiento clara reducida, que utiliza un no solvente, es la que se prepara mezclando 100 partes de resina G, 70 partes de plastificante de parafina clorada (50% de cloro) y 60 partes de esencias minerales. Después de mezclar a una temperatura de aproximadamente 75°C, se neutraliza la mezcla con 5 partes de dimetiletanolamina. Con la composición neutralizada se mezclá 330 partes de agua de modo de proveer una dispersión estable de la composición de recubrimiento. Es importante hacer notar en este caso que las esencias minerales no se consideran por si mismas un solvente para la resina utilizada en este ejemplo.

#### EJEMPLO V

Se prepara una pintura reducida en agua, que contiene diversos pigmentos, materiales de carga y niveladores, a partir de una composición de recubrimiento de la presente invención. Se la prepara a partir de una dispersión de pigmento, que se identifica aquí como Parte A, y un vehículo al cual se identifica aquí como Parte B. En la siguiente Tabla 3 se muestra más claramente la formulación.

TABLA 3

	<u>Parte A</u>	<u>Parte B</u>
	<u>Dispersión de pigmento</u>	<u>Vehículo</u>
5	agua 200	éter monobutílico de
	espesador 10	glicol etilénico 68
	agente humectante del	aceite de pino 1
	pigmento 5	parafina clorada 30
10	desespumante 2	terfenilo hidrogenado 30
	agente quelante 5	dimetiletanolamina 5
	bióxido de titanio 50	resina G (del Ejemplo I) 100
	carbonato de calcio 300	
15	sílice amorfa 100	
	agua (se agrega después de haberse molido la mezcla de pigmento) 130	

20

Se prepara la preparación de pintura introduciendo lentamente, con agitación, la Parte A en la Parte B hasta que se completa la inversión. Con agitación, se agrega lentamente a la mezcla 30 partes de Perlita 68B. La composición de pintura final (una pintura de

25

11.10.75

textura altamente desarrollada) tiene una concentración en volumen del pigmento de 62,5% y un contenido de sólidos de 62,8%. La relación entre solvente coalescente y el agua es 20/80. Se aplica este recubrimiento a un  
5 substrato de cemento-amianto hasta un espesor de 0,762 mm. Después de 30 min, se deja caer en cascada agua corriente hacia abajo sobre el panel así recubierto, a razón de aproximadamente 7,57 lt/min durante 8 hr. El recubrimiento no se ablanda ni se desprende por lavado.

10 En estos ejemplos se ha demostrado la manera en que se puede preparar resinas apropiadas al poner en práctica la presente invención, la manera en que se puede preparar composiciones reducibles en agua con la resina, y la manera en que se puede formar un recubrimiento durable a partir de la composición reducida en  
15 agua.

Al poner en práctica la presente invención, corresponde hacer notar que, cuando se prepara la resina, no se utiliza los monómeros de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno cuando se desea emplear uno de  
20 los dienos en el procedimiento de polimerización. En otras palabras, si se desea que la resina contenga unidades derivadas de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, no se emplea el dieno y viceversa.

25 Los ejemplos en esta memoria han demostrado

también la amplia utilidad de diversos plastificantes orgánicos que son apropiados para el uso con la combinación de resina, solvente coalescente y agua. Corresponde hacer notar que el requisito de plastificante orgánico, en el sentido de que debe tener un punto de ebullición de por lo menos aproximadamente 95°C, se refiere en general a los plastificantes que hierven por encima de 95°C o, cuando hierven sólo razonablemente bajo una presión reducida para impedir que degeneren alternativamente, el requisito de 95°C se refiere entonces a plastificantes orgánicos de esta clase que degeneran a una temperatura mayor que 95°C.

Al describir la presente invención, se ha hecho notar que se puede preparar la resina básica mediante polimerización en emulsión acuosa o mediante polimerización en solución con solvente orgánico, de los monómeros. Con respecto a la preparación de la resina mediante polimerización en solución, se comprenderá que se debe llevar a cabo la polimerización mediante métodos en general conocidos para los que tienen una cierta experiencia en esta técnica. En estas polimerizaciones, se emplea por lo general solventes aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno, prefiriéndose el xileno y el tolueno, ~~juntamente con catalizadores de radicales libres apropiadamente elegidos que son solubles en los solventes.~~ Según se sabe,

11.10.75

y si así fuera conveniente, se puede mezclar con el solvente orgánico algunos alcoholes tales como isopropanol, como así también otros alcoholes similares. Además, para la finalidad de preparar la resina mediante polimerización en solución, se puede mezclar también ~~diversas~~ diversas cantidades de los solventes coalescentes, mencionados más arriba, con los solventes aromáticos. Cuando se emplea un solvente coalescente para esta finalidad, el solvente total contiene en general aproximadamente 15 a 25 ó 30% en peso de este solvente coalescente.

Aunque se ha descrito ciertas formas representativas de realización y ciertos detalles para ilustrar la presente invención, resultará evidente para los entendidos en esta materia que es posible introducir en ella ciertos cambios y modificaciones sin apartarse del principio o alcance de la invención.

La expresión "reducible en agua" tal como se emplea en la parte descriptiva y reivindicaciones significa "diluable en agua".

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 4 de Noviembre de 1974, bajo el N° 520.829, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

## REIVINDICACIONES


5

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un método para preparar una resina, apropiada para el uso en una composición reducible en agua que tiene un punto de ablandamiento de anillo y bola  
15 comprendido en la gama de aproximadamente 100 a 300°C, caracterizado por la polimerización en emulsión acuosa con radicales libres en un medio acuoso que tiene un  
20 pH comprendido en la gama de aproximadamente 2 a 7, o polimerización en solución orgánica con radicales libres, de una mezcla de monómeros que comprende, en base al 100% de monómeros, (A) aproximadamente 60 a 95% en peso de por lo menos un monómero que aumenta la hidrofobicidad con segmento duro ~~elegido del grupo que~~  
comprende estireno,  $\alpha$ -metilestireno, acrilonitrilo, vi  
25 niltolueno, metacrilato de metilo, cloruro de vinilo

11.10.75

- 31 -



y cloruro de vinilideno, (B) aproximadamente 0 a 35% en peso de por lo menos un monómero que aumenta la hidrofobicidad con segmento blando elegido entre por lo menos un acrilato elegido del grupo que comprende acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de laural, metacrilato de isodecilo, metacrilato de butilo, metacrilato de isobutilo, por lo menos un éter vinílico elegido del grupo que comprende éter etílico, butílico, octílico, decílico y cetílico y/o por lo menos un dieno elegido del grupo que comprende 1,3-butadieno, isopreno y 2,3-dimetilbutadieno, bajo la condición de que dichos dienos de la parte de monómero (B) y el cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno de dicha parte de monómero (A) no sean mezclados entre sí y copolimerizados, y (C) aproximadamente 3 a 15% en peso de por lo menos un ácido orgánico que aumenta la hidrofiliidad elegido del grupo que comprende ácido acrílico, metacrílico, fumárico, itacónico y maleico.

2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por polimerizando en emulsión con radicales libres una mezcla de monómeros que comprende (A) aproximadamente 70 a 85% en peso de por lo menos un monómero que aumenta la hidrofobicidad con segmento duro elegido del grupo que comprende estireno,  $\alpha$ -metilestireno, acrilonitrilo, viniltolueno y metacrilato de metilo, (B)

11.10.75

- 32 -

*C*



aproximadamente 15 a 25% en peso de por lo menos un monómero que aumenta la hidrofobicidad con segmento blando elegido de por lo menos un acrilato elegido del grupo que comprende acrilato de metilo, acrilato de etilo, 5 acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de laural, metacrilato de isodecilo, metacrilato de butilo y metacrilato de isobutilo, y (C) aproximadamente 3 a 10% en peso de por lo menos un ácido orgánico que aumenta la hidrofiliidad elegido del grupo que comprende 10 ácido acrílico y metacrílico.

3ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por mezclar o disolver 100 partes de la resina con aproximadamente 50 a 100 partes en peso de un solvente coalescente para la misma que comprende por lo menos un solvente elegido del 15 grupo que comprende éter monometílico de glicol etilénico, éter monoetilico de glicol etilénico, éter monobutílico de glicol etilénico, éter monobutílico de glicol dietilénico, acetato de éter monoetilico de glicol dietilénico, éter dietílico de glicol dietilénico, acetato de 20 éter monometílico de glicol etilénico, metil etil cetona, acetona, metil propil cetona y diacetona alcohol, y aproximadamente 5 a 70 partes en peso de por lo menos un plastificante compatible, teniendo un punto de fusión de 25 aproximadamente - 40º a 25ºC, un punto de ebullición de

*C*

por lo menos 95°C y un parámetro de solubilidad de aproximadamente 8 a 16.

4ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 3ª, caracterizado por que dicho solvente coalescente comprende un solvente soluble en agua elegido entre por lo menos uno del grupo que comprende éter monobutílico de glicol etilénico, éter monoetílico de glicol etilénico, éter monometílico de glicol etilénico y éter monobutílico de glicol dietilénico, y en que dicho plastificante comprende por lo menos un plastificante elegido del grupo que comprende ésteres de ácido fosfórico, ésteres de anhídrido ftálico, ésteres de ácido melítico, ésteres de ácido adípico, ésteres de ácido azelaico, ésteres de ácido cítrico, ésteres de ácido acetilcítrico, ésteres de ácido mirístico, ésteres de ácido ricinoleico, ésteres de ácido acetilricinoleico, ésteres de ácido sebácico, ésteres de ácido esteárico, ésteres de ácido maleico, ésteres de ácido tartárico, ésteres de ácido succínico, ésteres de ácido butírico, ésteres de ácido fumárico, ésteres de ácido glutárico, ésteres de ácido dicaprílico, ésteres epoxidados, ésteres de ácido benzoico, ésteres de ácido dibenzoico, como así también butoxietil pelargonato di[(butoxietoxi)etoxi]metano, dipelargonato de glicol dietilénico, diglicolato de diisooctilo, nonanonato de isodecilo, di(2-etilbutirato) de glicol



tetraetilénico, di(2-etilhexanoato) de glicol trietilénico, dipelargonato de glicol trietilénico, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, diisobutirato, sulfonamidas, éter di-t-octilfenílico, isopropilidendifenoxipropanol, naftaleno alquilado, parafinas cloradas, terfenilos hidrogenados, fenoles sustituidos, glicoles propilénicos, ésteres de glicol polipropilénico, ésteres de glicol polietilénico, melaminas, aceites de soya epoxidados, ésteres de abietato hidrogenado líquido, ésteres de epoxitalato y polímeros y copolímeros de bajo peso molecular derivados de monoolefinas que contienen 4 a 6 átomos de carbono, mezclas de diolefinas y monoolefinas que contienen 4 a 6 átomos de carbono y de hidrocarburos y mezclas de hidrocarburos de esta clase con estireno y/o  $\alpha$ -metiltireno.

5  
10  
15  
5ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 3ª, caracterizado por mezclar aceite mineral que posee un máximo de aproximadamente 20% en volumen de aromaticidad.

20  
25  
6ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 3ª, caracterizado por formar una dispersión o solución acuosa que ha sido preparada mezclando y haciendo reaccionar una cantidad suficiente de una amina volátil con la composición reducible en agua, y mezclando con la misma una cantidad suficiente de agua para formar

11.10.75

- 35 -

C

una dispersión o solución estable de dicha composición que tiene un pH comprendido en la gama de aproximadamente 8 a 14 en que dicha amina volátil ha sido elegida del grupo que comprende aminas primarias, secundarias y terciarias que tienen un punto de fusión comprendido en la gama de aproximadamente -40 a 25°C y un punto de ebullición comprendido en la gama de aproximadamente 50 a 150°C.

5  
7<sup>a</sup>.-- Un método de acuerdo con la reivindicación 6<sup>a</sup>, caracterizado porque dicha resina ha sido preparada polimerizando en emulsión con radicales libres una mezcla de monómeros que comprende (A) aproximadamente 70 a 85% en peso de por lo menos un monómero que aumenta la hidrofobicidad, con segmento duro, elegido del grupo que comprende estireno,  $\alpha$ -metilestireno, acrilonitrilo, viniltolueno y metacrilato de metilo, (B) aproximadamente 15 a 25% en peso de por lo menos un monómero que aumenta la hidrofobicidad, con segmento blando, elegido entre por lo menos un acrilato elegido del grupo que comprende acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de laural, metacrilato de isodecilo, metacrilato de butilo y metacrilato de isobutilo, y (C) aproximadamente 3 a 10% en peso de por lo menos un ácido orgánico que aumenta la hidrofiliidad elegido del grupo que compren

10  
15  
20  
25

5 de ácido acrílico y metacrílico, y en que dicho solvente coalescente comprende un solvente soluble en agua elegido entre por lo menos uno del grupo que comprende éter monobutílico de glicol etilénico, éter monoetílico de glicol etilénico, éter monometílico de glicol etilénico y éter monobutílico de glicol dietilénico.

8ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 6ª, caracterizado porque la composición de recubrimiento contiene aproximadamente 200 a 400 partes de agua por cada 100 partes de resina.

9ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 7ª, caracterizado por agregar dicha amina volátil y solvente coalescente directamente a la emulsión de la resina en su mezcla de polimerización en emulsión original.

15 10ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 6ª, caracterizado porque dicha diamina ha sido elegida del grupo que comprende etilamina, propilamina, butilamina, isoamilamina, amilamina, hexilamina, heptilamina, etanolamina, dietilamina, etiletanolamina, morfolina, dimetilamina, 2-metil-1-aminopropanol y N-metilmorfolina.

20 11ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 6ª, caracterizado por formar un recubrimiento substancialmente insoluble en agua que tiene un espesor comprendido en la gama de aproximadamente 0,0254 a 1,02 mm

11.10.75

adherido a un substrato que ha sido preparado aplicando la composición de recubrimiento a una superficie de substrato y secando el recubrimiento, así aplicado, para eliminar dicha agua, amina volátil y solvente coalescente.

5

12ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por mezclar y reaccionar suficiente

cantidad de aminavolátil con dicha composición reducible en agua y mezclando suficiente cantidad de agua para formar la dispersión o solución estable, preparán

10

dose dicha composición reducible en agua a partir de dicho plastificante y un solvente coalescente soluble en

agua elegido entre por lo menos uno del grupo que comprende éter monobutílico de glicol etilénico, éter mono

15

etilénico de glicol etilénico, éter monometílico de glicol etilénico y éter monobutílico de glicol dietilénico,

y una resina preparada polimerizando en emulsión, con radicales libres, una mezcla de monómeros que comprende (A) aproximadamente 70 a 85% en peso de por lo menos

20

un monómero que aumenta la hidrofobicidad, con segmento duro, elegido del grupo que comprende estireno,  $\alpha$ -metil

estireno, acrilonitrilo, viniltolueno y metacrilato de metilo, (B) aproximadamente 15 a 25% en peso de por lo menos un monómero que aumenta la hidrofobicidad, con

25

segmento blando, elegido por lo menos entre un acrilato elegido del grupo que comprende acrilato de metilo,

5 acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de laural, metacrilato de iso decilo, metacrilato de butilo y metacrilato de isobu tilo, y (C) aproximadamente 3 a 10% en peso de por lo menos un ácido orgánico que aumenta la hidrofiliidad elegido del grupo que comprende ácido acrílico y meta crílico.

13<sup>a</sup>.- Un método para preparar una resina.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

15 Madrid, 17 OCT. 1975

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder,



20

25

11.10.75  
MNM/