

Δ1 442.095 770701 C O S F 8/30
102 71/E 312

Int. Cl. CO8F; C09D

CONGRUENTA
14 MAR. 1977

442095

PATENTE DE INVENCION

a favor de

HOCHST-ASTROCHEMIE-GESellschaft, de nacionalidad alemana, residente en 6230
Frankfurt/Main 60 (República Federal Alemana) por: "PROCESAMIENTO PARA LA
OBTENCION DE DISPERSIONES DE PLASTICO".

Sumaria descriptiva

El problema de la adherencia en húmedo de pinturas de dispersión sobre fondos lisos, no absorbentes, ha limitado durante largo tiempo la utilización de determinadas pinturas de dispersión. Las pinturas de dispersión de baja pigmentación, y entre éstas a su vez especialmente aquellas que se secan formando películas brillantes o mates, se adhieren mal a fondos

ligeras, no absorbentes, ni las pinturas se hunden en sustratos después del secado. Especialmente mala es la adherencia en húmedo en el caso de pinturas resistentes, que todavía no han envejecido.

Las pinturas de dispersión de baja pigmentación se eligen si
10 la pintura ha de ser lavable. Mediante el elevado contenido de aglomerante de estas pinturas se produce una película oscura, lavable. Igualmente las pinturas de dispersión brillantes o mates presentan una concentración de volumen de pigmento de menos del 40 % y generalmente de 10-25 % aproximadamente. Junto a esto para mejorar el brillo, la fluidez y el tiempo abierto
15 y como agentes consolidantes de la película contienen disolventes orgánicos en gran cantidad, aproximadamente entre 3 y 15 %. Los alcoholes polivalentes, con hasta 6 átomos de C, que puedan mancharse con agua, especialmente el etilenglicol y el propilenglicol o sus ésteres monoalifáticos a no-
notaríficos influyen por ejemplo en el brillo, fluidez y tiempo abierto.
20 Para mejorar la cohesión de la película se emplea en forma limitada disolventes solubles en agua como los ésteres monoalifáticos de ácidos carbonílicos y especialmente ésteres de ácidos carbonílicos con ésteres monoalifáticos de glicoles u oligoglicoles. El butildiglicolacetato es uno de los representantes más extendidos de este grupo. La combinación de
25 pigmentación baja y elevado contenido de disolventes representa en la vida

rencia en húmedo de las pinturas de dispersión en forma muy negativa.

La adherencia defectuosa en húmedo provoca el que las pinturas concebidas de suyo como lavables no posean ya esta propiedad, si se aplicaron sobre fondos lisos, no absorbentes, por ejemplo sobre antiguas pinturas de resina alquídica o pinturas al aceite. En recintos húmedos como cocinas o cuartos de baño y algunas locales industriales, donde hay que contar con formación de agua condensada, la nueva pintura se puede desprender del fondo, si no se cuida de que su adherencia en húmedo sea satisfactoria. Finalmente la defectuosa adherencia en húmedo dificulta el trabajo de pintar. Por ejemplo si los módulos y la mitad superior de la pared o la pared y el techo se pintan con diferentes colores, puede suceder que la primera pintura se ensucie con otro color debido a una inadecuada conducción del pincel. En principio se pueden eliminar estas manchas con un trapo húmedo. En caso de adherencia defectuosa en húmedo se deteriora en estos casos fácilmente la primera pintura o se desplaza completamente.

Por estas razones no han faltado tentativas de modificar las disposiciones de plástico de tal manera que las pinturas de dispersión fabricadas con ellas presenten la adherencia deseada en húmedo. Es conocido especialmente por el D.O.S. 1.595.501 incorporar en el polimerizado durante

50 en la fabricación de dispersiones de plástico mediante polimerización de monómeros adecuados, en emulsión con los como coemulsificadores, 0,2 a 15 % de peso, en relación con la cantidad total de monómeros, de compatibilizadores con grupos de oxígeno, y a continuación hacer que esté sobre el copolimerizado a temperatura ambiente el amoníaco o sodio. Compuestos de oxígeno idénticos más sobre todo el éster glicídico del ácido carboxílico o metacrilílico, y también el éster alilglicídico o éster vinilglicídico.

Las pinturas de dispersión, que han sido fabricadas con dispersiones de plástico de esta clase, tienen una adherencia en húmedo muy buena. Para muchos fines de la práctica sin embargo no basta con mucho la adherencia en húmedo. Ahora se ha hallado que se obtienen dispersiones de plástico, que confieren a las pinturas de dispersión fabricadas con éstas una adherencia en húmedo extraordinariamente buena, si dispersiones de plástico obtenidas mediante copolimerización en medio acuoso de monómeros idénticos con 0,5-10 % de peso, en relación a la cantidad total de monómeros, de ésteres glicídicos de ácidos carboxílicos no saturados en sentido olefínico se hacen reaccionar a temperaturas de más de 50°C con una cantidad de amoníaco equivalente a los grupos glicídicos existentes y además con tanto amoníaco que la dispersión coloidal presente un viscosidad de más de 8.

65

El anisafaco puede añadirse a la dispersión ya preparada en forma ge-
neiforme o líquida o como solución. Preferentemente se añade aquí como so-
lución acuosa concentrada o diluida. Se puede añadir anisafaco a la disper-
sión en el período de pos-reacción, es decir, entre el final de la polimeri-
70 zación e inmediatamente antes del enfriamiento. Sin embargo es especialmen-
te conveniente añadir el anisafaco como solución acuosa inmediatamente des-
pués de concluir la polimerización y por lo menos media hora a una hora an-
tes del enfriamiento del preparado. Si existen razones especiales, se puede
añadir el anisafaco a la dispersión enfriada y calentar ésta después durante
75 media a una hora hasta más de 50°C. En caso de que el copolimerizado contenga
grupos carbonílicos libres, en este caso la dispersión no debería tener
más tiempo que un día. Preferentemente la adición de anisafaco se efectúa a
temperaturas comprendidas entre 50°C y 95°C. Es conveniente elegir la tem-
peratura a la que se ha de efectuar la polimerización.

80 Si se añade el anisafaco a una temperatura elevada, por ejemplo a más
de 95°C, puede producirse una formación considerable de gas y eventualmente
también de espuma. Se puede evitar esto eventualmente mediante aplicación de no
brepresión y a veces mediante adición de agentes anticopumantes.

85 Mediante la reacción, conforme a la inversión, de los grupos gli-
cídicos con anisafaco en caliente se obtiene una adherencia en hi-

nado comparable con una proporción de éster glucídico en el copolimeri-
zado menor que si se efectúan la reacción a temperatura ambiente. Las
dispersiones preparadas conforme a la invención se pueden obtener además
inmediatamente después de la obtención formada puzosas con adherencia
90 elevada en líquido, mientras que después de la reacción en frío se requiere
un almacenamiento intermedio prolongado que impide naturalmente el
desarrollo de la producción.

La cantidad de amoníaco que debe añadirse deberá medirse de
manera que por mol de éster glucídico en el copolimerizado se añada un
95 mol de amoníaco. Si el copolimerizado contiene grupos carbonílicos libres,
se requiere otra cantidad convenientemente de amoníaco para su neutralización.
Como resultado de la adición de amoníaco, el valor $-pH$, medido con elec-
trodo de vidrio en la dispersión caliente, será superior a 8 y preferen-
tamente superior a 9.

100 En lugar de amoníaco, que puede usarse en forma gaseosa
o preferentemente en solución acuosa, se puede emplear un compuesto, que
a temperaturas superiores a $50^{\circ}C$ desprende amoníaco, especialmente urea
pura. En este caso es necesario utilizar por lo menos un mol de urea por
mol de grupos glucídicos. Las dispersiones, que con el valor $-pH$ de
105 son 6,5, que puede almacenarse con urea pura, no son estables, especial

mente las dispersiones de acrilato puro, deben prepararse al menos con adherencia con surfactante.

La cantidad de éster glucídico puede estar comprendida entre 0,5 y 10 % de peso en relación con la cantidad total de monómeros copolimerizables. Con menos del 0,5 % la adherencia en húmedo depende considerablemente; una adición de más del 10 % no proporciona una mejora esencial. Generalmente son suficientes 1 a 3 % de peso de éster glucídico. Pero se puede emplear más del 10 % de éster glucídico, si la dispersión es destinada a mezclarse con dispersiones que carecen de ésteres glucídicos. Se ha comprobado también la conveniencia de no añadir el éster glucídico al preparado de polimerización en la obtención de dispersiones conforme a la invención hasta que no hayan polimerizado por lo menos el 40 % y hasta el 60 % de los monómeros reactivos. De esta manera se obtienen dispersiones de plástico con elevada adherencia en húmedo con una proporción menor de ésteres glucídicos que si se añadiera continuamente durante la polimerización el éster glucídico con los demás monómeros. Esta economía puede alcanzar hasta el 50 %.

Los ésteres glucídicos que pueden emplearse para las dispersiones preparadas conforme a la invención con 2,3-epoxipropilátomos de ácidos carboxílicos no saturados es también efectivo como se da a

lico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico y ácido fumarico.

La elección de los siguientes monómeros se es crítica. Están en consideración todos los monómeros empleados habitualmente en copolimeros de glicol, que se pueden combinar mecánicamente entre sí de acuerdo con los requisitos de la pateta. Son adecuados por ejemplo éteres vinílicos de ácidos carboxílicos orgánicos, cuya estructura de carbono contiene 1 a 30, preferentemente 1 a 20 átomos de carbono, como el vinilacetato, vinilpropionato, éster vinílico del ácido isocrotonico y éster vinílico de ácidos monocarboxílicos ramificados con hasta 20 átomos de carbono; ésteres del ácido acrílico o ácido metacrílico con 1 a 30 preferentemente 1 a 20 átomos de carbono en el resto del alcohol como acrilato de metilo, isopropilacrilato, butilacrilato, estililacrilato, metilmetacrilato, butilmetacrilato; hidrocarburos aromáticos o alifáticos no saturados en posición α/β como etileno, propileno, estireno, vinilpirrol, halogenuros vinílicos como cloruro de vinilo; nitrilos no saturados como acrilonitrilo; ésteres de ácido maleico o ácido fumarico como dimetilmaleato o dimetilfumarato; ácidos carboxílicos no saturados en posición α/β como ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido crotonico así como sus derivados como acrilamida o metacrilamida.

En la selección de los monómeros o combinaciones de monómeros idóneos hay que tener en cuenta los puntos de vista reconocidos en general para la obtención de disoluciones de pinturas. Así hay que prestar especial atención a que se produzcan polímeros que en las condiciones previstas de secado de la pintura formen una película, la selección de los monómeros para la obtención de copolimerizados deberá hacerse de manera que según sea la situación de los parámetros de la polimerización sea de esperar la formación de copolímeros con los ésteres glicídlicos conforme a la invención. A continuación se citan algunas combinaciones de monómeros idóneos:

150 Estilacrilato/metilmetacrilato/ácido acrílico (ácido metacrílico)/glicidilacrilato (glicidilmetacrilato)

Isopropilacrilato/metilmetacrilato/ácido acrílico (ácido metacrílico)/glicidilacrilato (glicidilmetacrilato)

160 Butilacrilato/metilmetacrilato/ (ácido acrílico) (ácido metacrílico)/glicidilacrilato (glicidilmetacrilato)

Isobutilacrilato metilmetacrilato/ácido acrílico (ácido metacrílico)/glicidilacrilato (glicidilmetacrilato)

2- Estilacrilato/metilmetacrilato/ácido acrílico (ácido metacrílico)/glicidilacrilato (glicidilmetacrilato)

Metacrilato/estirel/metilmetacrilato/ácido acrílico (ácido metacrílico) /glicidilacrilato (glicidilmetacrilato)

Metacrilato/estirel/metilmetacrilato/ácido acrílico (ácido metacrílico)/glicidilacrilato (glicidilmetacrilato)

970 2-Metilacrilato/estirel/ácido acrílico (ácido metacrílico)/glicidilacrilato (glicidilmetacrilato)

Acetato de vinilo/metilacrilato/glicidilacrilato (glicidilmetacrilato)

Acetato de vinilo/metilacrilato/glicidilacetonato

975 Acetato de vinilo/dimetilacetonato/glicidilacetonato. ...

Acetato de vinilo/dibutilacetonato/glicidilacrilato (glicidilmetacrilato)

Acetato de vinilo/dibutilacetonato/glicidilacetonato

980 Acetato de vinilo/éster vinílico de ácido succínico/glicidilacetonato

Acetato de vinilo/éster vinílico del ácido succínico/glicidilacrilato (glicidilmetacrilato)

Acetato de vinilo/éster vinílico de ácido 2-etilhexáico/glicidilacetonato

985 Acetato de vinilo/éster vinílico de ácido 2-etilhexáico/

glicidilacrilato (glicidilmetacrilato)

Acetato de vinilo/éster vinílico de ácido Veratrico-10/24

glicidilacrilato

Acetato de vinilo/éster vinílico del ácido Veratrico-10/

190 glicidilacrilato (glicidilmetacrilato)

Acetato de vinilo/etileno/glicidilacrilato

Acetato de vinilo/etileno/glicidilacrilato

Acetato de vinilo/etileno/cloruro de vinilo/glicidilacri-

lato

195

Acetato de vinilo/etileno/cloruro de vinilo/glicidilacri-

lato

Para la utilización en pinturas con elevada adherencia en

húmedo es ventajoso que las dispersiones contengan la menor cantidad

posible de emulsionantes. Sin embargo muchas veces es necesaria cierta

200

cantidad de emulsionantes para la fabricación de dispersiones suficien-

temente estables, especialmente cuando se pretende conseguir un tamaño

reducido de partículas, o si se polimeriza en presencia de coloides pro-

teectores. Además muchas veces los emulsionantes son importantes para

conseguir en la fabricación de pinturas una buena humectación del pig-

205

mento y dispersión. Por otra parte un contenido excesivo de emulsionan-

de amonio-terc.-butil-óxido-peroxiglicol u oxiglicol.

Como coaditivos protectores se emplean eventualmente sustancias naturales como goma arábiga, almidón, alginatos o sustancias naturales modificadas como metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxiacetilcelulosa o carboximetilcelulosa o sustancias sintéticas como alcohol polivinílico, pirrolidona polivinilica o resinas de sustancias de esta clase. Preferentemente pueden emplearse derivados modificados de celulosa y coaditivos protectores sintéticos.

Para iniciar y proseguir la polimerización nos podemos servir de agentes formadores de radicales colúmbicos en aceite y/o preferentemente en agua o sistemas "redox". Por ejemplo son adecuados el peróxido de hidrógeno, el peroxodisulfato amónico o potásico, el dibenzoylperóxido, el peróxido de laurilo, el tri-terc.-butil-peróxido, el di-azobisisobutirronitrilo solo o junto con componentes reductores, por ejemplo disulfito sódico, resorcinol, glicosa, ácido ascórbico y otros componentes de acción reductora.

Ejemplo 1:

En un matras de 3 cuellos de 2 litros, que se encuentran en un baño caliente y está equipado de agitador, refrigerador de reflujo, cubeta de decantación y termómetro, se calienta mientras se agita un baño de dispersión, que consta de:

	603	Partes pentaceton	Agua
	18	PP	Alcohol polivinílico con el grado de hidrólisis 88 % molares y una viscosidad del 4 % de solución acuosa a 200 de 18 cP
250	0,9	PP	Vinilsulfonato sodico
	6	PP	de sodio dodecilsulfonato
	0,72	PP	$\text{NaH}_2\text{FO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
	1,67	PP	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
	1,5	PP	de peroxidisulfato amonico y
255	60	PP	de acetato vinílico

penitándose en marcha la polimerización. Si la temperatura ha subido hasta 70°C, se empieza con la dosificación de 540 PP de acetato de vinilo. Después que se han polimerizado aproximadamente 100 PP de acetato de vinilo, el restante acetato de vinilo (100 PP) que todavía se encuentra en el estado de decantación, se adiciona con 18 PP de glicidilmetacrilato, se mezcla mediante agitación, y se continúa la dosificación de monómeros con la mezcla de los mismos. El tiempo de dosificación total alcanza unos 3 horas.

265 Inmediatamente después de haberse concluido la adición de

monómeros se añade una solución de 0,3 PP de peroxodisulfato amónico
en 15 PP de agua. Se calienta a la temperatura de polimerización
(70°C) mientras se agita continuamente una hora, se añaden lentamente
40 PP de acrílico al 25 % y se enfría el preparado después de ha-
berse agitado durante otra hora a 70°C.

El valor η_{sp} es de 0,4, el contenido de sustancias volátiles es de 50 % aproximadamente.

Ejemplos 2 a 5:

De la misma manera exactamente como se describe en el
ejemplo 1, se procede también aquí, pero
(Ejemplo 2) el acrílico se añade a la dispersión una vez enfriada hasta
la temperatura ambiente (unos 25°C),
(Ejemplo 3) no se añade acrílico a la dispersión
(Ejemplo 4) no se copolimeriza glicidimetacrilato, pero se añade acrí-
lico a 70°C una hora antes del enfriamiento, a la dispersión, y
(Ejemplo 5) no se copolimeriza glicidimetacrilato y no se añade acrílico
a la dispersión.

Ejemplo 6:

Con los mismos aparatos que se describen en el ejemplo 1,
se calienta hasta 70°C un baño de dispersión, que consta de

	525	FP	de agua
	18	FP	de éter octilpoliclorado con una 25 unidades de etileno.
	0,2	FP	de sulfato de sodio-oleato
290	12	FP	de hidroxietilcelulosa con un grado medio de polimerización de una 200 (peso mol. peso 100.000)
	1,5	FP	de acetato de sodio
	2,5	FP	de peroxisulfato de amonio
295	63	FP	de una mezcla de amoníaco, que se le agrega de una mezcla de 450 FP de acetato de vinilo 150 FP de éter vinílico del grado isonómico 30 FP de glicidilacetato.

A esta temperatura se denomina la restante mezcla de amoníaco (507 FP) en el transcurso de 3 horas. Una vez concluida la digestión se diluye con 0,5 FP de peroxisulfato de amonio en 15 FP de agua y se recalienta dos horas, guardándose una hora antes del enfriamiento el valor -pH con 40 FP de amoníaco al 25 % hasta 0,2. El contenido de sustancias volátiles es de un 50 % aproximadamente.

305 Ejemplos 7 a 10:

Se proceda exactamente de la misma manera como se describi-
to en el ejemplo 6, pero

(Ejemplo 7) el acetato se añade a la dispersión enfriada hasta la
temperatura ambiente (unos 25°C),

310 (Ejemplo 8) no se añade acetato a la dispersión,

(Ejemplo 9) no se copolimeriza glicidilacetato, pero se añade acetato
a la dispersión a 70°C una hora antes del enfriamiento y

(Ejemplo 10) no se copolimeriza glicidilacetato ni se añade acetato
a la dispersión.

315 Ejemplo 11:

Con los mismos reactivos que se describen en el ejemplo 1,
se calienta hasta 70°C un baño de dispersión, que consta de

610	PP	de agua
10	PP	de éter metilcelulósico con unas 30
320		unidades de etilénico
1.5	PP	de acetato de sodio
12	PP	de hidroxietilcelulosa con un grado medio de
		polarización de unos 400 (para mol unos
		100.000)
335	2.5	PP de peroxidante de sodio

23 PP de acetato de vinilo y
12 PP de dimetilacrilato y a la temperatura indicada
nada en el transcurso de 90 minutos se añade
una muestra a partir de 216 PP de acetato de vinilo y 54 PP de dimetil-
330 acrilato e inmediatamente después en el transcurso de 90 minutos una
muestra a partir de 216 PP de acetato de vinilo, 54 PP de dimetilacri-
lato, y 23 PP de glicidilacrilato. Una vez finalizada la copolimerización
se acidifica con 0,5 PP de persulfato de amonio en 15 PP de agua
y se coagula durante dos horas, precipitando una hora antes del en-
335 frimiento el valor -pH con 40 PP de amoníaco al 25 % hasta 6,5.

El contenido de materia sólida es de un 50 % aproximado.

Ejemplos 12 a 15:

Exactamente de la misma manera que se describe en el
340 ejemplo 11 se procede ahora pero
(Ejemplo 12) el amoníaco se añade a la dispersión una vez enfriada bajo
la temperatura ambiente (unos 20°C),
(Ejemplo 13) no se añade amoníaco a la dispersión,
(Ejemplo 14) no se copolimeriza glicidilacrilato, pero se añade a la
345 dispersión amoníaco a 70°C una hora antes del enfriamiento y

(Ejemplo 15) no se copolimeriza glicidilacrilato ni se añade oxígeno a la dispersión.

Ejemplo 16:

con los mismos aparatos que se describen en el ejemplo

350 1, se calienta hasta 70°C un baño de dispersión, que consta de

653	PP	de agua
12	PP	de éster nonilfenolpoliglicídico con unos 30 unidades de oxilendrido
13	PP	de alcohol polivinílico con el grado de hi- 355 dración 88 % molares y una viscosidad de so- lución acuosa del 4 % a 20°C de 18 cP
0,9	PP	de sodio-vinilsulfonato
1,5	PP	de acetato de sodio
2,5	PP	de peroxidisulfato de amonio
360 48	PP	de acetato de vinilo y
12	PP	de éster vinílico del ácido Veracrio-10 y a esta temperatura, en el transcurso de 90 minutos, se decifica una me- 365 tra a partir de 216 PP de acetato de vinilo y 54 PP de éster vinílico del ácido Veracrio-10 o inmediatamente a continuación en el transcur- so de 90 minutos otra muestra a partir de 216 PP de acetato de vinilo

54 PP de éster vinílico del ácido tartárico-10 y 6 PP de glicidilacetato.

Una vez concluida la deshidratación se adiciona con 0,5 PP de peroxidisulfato

de amonio en 15 PP de agua y se recocina durante 2 horas, produciéndose 30

minutos antes del enfriamiento al valor -pH con 41 PP de amoníaco al 25 %

370 hasta 0,5. El contenido de materia sólida es de un 50 % aproximadamente.

Ejemplo III:

Se prepara primeramente una emulsión de metacrilato de la si-

guiente composición:

335	PP	de agua
375	6	PP de amonio-tri-terc.-butilfenil-poliiglicolacetato con una 5 unidades de ácido de estíreo
	12	PP de ácido metacrílico
	6	PP de ácido acrílico
	300	PP de 2-etilhexanoato y
300	300	PP de metilmetacrilato se agitan con un agitador rápido hasta que resulta una emulsión estable.

Con los mismos aparatos que se describen en el ejemplo I, se ob-

tiene una resina a partir de

330	PP	de agua
305	3	PP de amonio - tri-terc.-butilfenil-poliiglicolacetato con

unas 8 unidades de estilbenzido y
60 PP de la emulsión de monómeros basta 81°C y se adiciona con
una solución de 0,47 PP de peroxidisulfato de amonio en
15 PP de agua. A continuación se empieza con la dosificac-
390 ción de la restante emulsión de monómeros. Cuando está dosificada la mi-
tad de monómeros, se adiciona la parte restante con 16 PP de glicidimetac-
rilato, agitando brevemente se procura una distribución homogénea en la
emulsión de monómeros y se pone fin a la polimerización. El tiempo total
de dosificación es de dos horas, la temperatura de polimerización y la tem-
395 peratura durante el tiempo de recalentamiento oscila entre 81 y 83°C. Una
vez finalizada la dosificación de monómeros se adiciona con 0,15 PP de pero-
xidisulfato de amonio en 5 PP de agua, se vuelve a calentar 90 minutos se
añade a continuación 23 PP de uretropina, disuelta en 40 PP de agua, se co-
liente durante otra media hora y después se enfría. El valor -pH es de 6,3,
400 el contenido de sustancia sólida es de un 50 % aproximadamente.

Ejemplo 18:

Se prepara primeramente una emulsión de monómeros de la siguiente
composición:

336 PP de agua
405 6 PP de sal sódica de laurilalcoholdiglicoleter sulfato

12 PP de ácido esteárico

6 PP de ácido acético

300 PP de metacrilato y

300 PP de estirolo

410 Se agitan con un agitador rápido hasta que resulta una emulsión estable.

Con los mismos aparatos que se describen en el ejemplo 7, se prepara una mezcla de

300 PP de agua

3 PP de sal sódica de laurilalcoholdiglicolatosulfato y

415 60 PP de la emulsión de monómeros hasta 85°C y se adiciona con una

emulsión de 0,45 PP de persulfato de amonio en 15 PP de

agua. A continuación se comienza con la densificación de la resina emul-

sión de monómeros, cuando está densificada la mitad de la cantidad de

monómeros, se adiciona la parte restante de la emulsión de monómeros

420 con 15 PP de glicidimetacrilato, mediante breve agitación se produce

una distribución homogénea en la emulsión de monómeros y se lleva la

polimerización a su final. El tiempo total de densificación es de dos ho-

ras, la temperatura de polimerización y la temperatura durante el tien-

po de recalentamiento oscila entre 85°C y 83°C. Una vez finalizada la

425 densificación de monómeros se adiciona con 0,15 PP de persulfato de

seco en 5 PP de agua, se vuelve a calentar durante 60 minutos, a conti-
nución se añade lentamente 40 PP de una solución acuosa de amoníaco al
25 %, se vuelve a calentar una hora más y a continuación se enfría. El ve-
lor η_{sp} es de 10,1, el contenido de sustancia sólida es del 50 %.

430

Para fabricar pinturas de dispersión conforme a la invención con
elevada adherencia en húmedo se hacen las dispersiones con una suspen-
sión de pigmentos. Estas suspensiones de pigmentos, que se llaman también
pastas de pigmentos, que son adecuadas para su utilización en pinturas de
dispersión de baja pigmentación y especialmente de pinturas brillantes,

435

constan por ejemplo de dióxido de titanio, que está dispersado en agua de
forma homogénea. Estas contienen generalmente coloides protectores como
derivados de celulosa, por ejemplo hidroxietilcelulosa, y agentes disper-
santes, por ejemplo sales del ácido poliacrílico o polimetacrílico o poli-
fosfato de sodio. Componentes habituales de la suspensión de pigmentos son

440

además agentes conservantes antimicrobiales, agentes antiapuntados, emul-
sificadores de η_{sp} y sustancias de relleno. Pigmentos de dióxido de tita-

nio especialmente adecuados son el rutilo y la anatasa. En relación con
las pinturas brillantes es importante que el diámetro medio de la partícu-
la del pigmento no concuerde próximo al límite inferior de la longitud de

445

onda de la luz, es decir, que sea de unos 0,4 a 0,2 μ . Para la prepara-

oída de pinturas más de baja pigmentación se puede emplear por ejemplo pig-
mentos de silicato especiales con amplia superficie. Las pinturas más ricas
en aglomerantes proporcionan pinturas que se puedan limpiar perfectamente.
La pasta de pigmento puede contener naturalmente también pigmentos de varias
450 colores, pero la calidad del color durante podrá mantenerse igualmente me-
diante granulado de la pintura de dispersión confeccionada con pigmento
blanco.

La suspensión de pigmentos puede obtenerse según los métodos conocidos,
por ejemplo dispersión del pigmento en recipientes de dispersión, o en molinos
455 de bolas o arcos. Para el empleo en pinturas imprimibles la suspensión de pig-
mentos no debe contener cantidades importantes de ácidos o los pigmentos,
porque éstos perjudican al baño.

O bien se puede añadir a la dispersión o también a la pintura de disper-
sion ya preparada sustancias auxiliares, por ejemplo plastificantes, radicaliza-
460 tores, sustancias tenaces, agentes espesantes, agentes de tixotropización, agentes
protectores contra la oxidación, resinas alquídicas o aceites secantes. Los
plastificantes no son en este caso los disolventes mencionados al comienzo co-
mo agentes compatibilizadores de la película con una acción exclusivamente temporal
sino compuestos como el dibutiltalato, que reduce la temperatura de formación
465 de la película y permanece en el polímero largo tiempo.

El empleo de las dispersiones de plásticos obtenidas conforme a la invención como aglomerantes en pinturas de dispersión de baja pigmentación, y dispersiones, que contienen dispersiones de plástico obtenidas conforme a la invención son igualmente objeto de la solicitud de protección.

470

Para la comprobación de la adherencia en húmedo se han preparado pinturas brillantes según la receta siguiente:

	1. Agua	41,0	PP
	Solución acuosa al 3 % de ^H Tiloma II 20	15,6	PP
475	^H Calgón II (sólido)	0,4	PP
	Agente dispersante PA 30	3,0	PP
	Acrafaco al 25 %	1,0	PP
	Agente conservante	2,0	PP
	Agente antiempante	3,0	PP
480	Óxido de titanio	175,0	PP granulación L ₂ - 0,4 / μ
	1,2 propilenglicol	10,0	PP

se dispersan y a continuación se utilizan las

2. Dispersión (con 50 % de contenido de sustancia sólida) 710,0 PP que,

485

si el valor pH no excede unos 7, se adiciona con 2,0 PP de acrafaco al 25 %.

A continuación se añade mientras se agita lentamente una mezcla de

- | | |
|---------------------------|---------|
| 1. Dinitroglucosacetato y | 10,0 PP |
| 1,2-propilenglicol | 21,0 PP |

490 Los componentes líquidos o solubles indicados en 1. con excepción del 1,2-propilenglicol se colocan en un recipiente de agitación en el orden mencionado y se dispersa aquí el pigmento con un disco de dispersión. A continuación se añade 1,2-propilenglicol. De esta parte de pigmento se prepara una cantidad grande para garantizar las mismas con-
495 diciones por ejemplo respecto de la dispersión de pigmento para la mezcla con las diferentes dispersiones que han de examinarse.

Para la preparación de cada una de las pinturas se toma una parte conveniente de la parte de pigmento y siguiendo el procedimiento mencionado en la receta anterior se mezcló con las dispersiones de un día
500 de existencia oportunamente bajo un agitador de mezcla lento. A continuación se añaden los disolventes mencionados en el punto 3. Después de la confección completa se filtran las pinturas.

Estas pinturas brillantes se extienden sobre placas de vidrio y sobre chapas de acero, sobre las que previamente se ha rociado una capa
505 de arena alquitana brillante pigmentada y que se seca al aire y después

del secado se ha corregido 24 horas a 100°C. Se emplea un tirador de película con una altura de herradura de 250 μ m. Al cabo de 24 horas de tiempo de secado de las pinturas brillantes se comprobó la adherencia en tirado de estas según los dos métodos que se describen a continuación.

510

1) Prueba de abrasión

En una máquina mecánica de abrasión, como por ejemplo la que se describe en el DOS 2.252.956, similar a la máquina Gardner-Wenibill y una Abrasion Machine, pero con un trazo de marcha de aproximadamente 1,20 m de longitud se colocan de tal manera las placas de vidrio preparadas, que las películas de pintura de dispersión extendidas ocupan una posición vertical respecto de la dirección de marcha del cepillo. Debido a la longitud del trazo de marcha en un ciclo de prueba pueden ser raspadas unas 15 pinturas al mismo tiempo. Se emplea un cepillo de cerdas, que al comienzo de la prueba se humedece con agua destilada. El trazo de marcha del cepillo se moja igualmente con agua destilada durante la prueba, de manera que la huella del cepillo está cubierta constantemente de una película de agua. En caso de adherencia insatisfactoria en húmedo, al cabo de unas pocas marchas del cepillo, la pintura de dispersión se desplaza del fondo por la acción del cepillo y se dispersa en el líquido

515

520

525

existente entre la película húmeda y seca. La adherencia en húmedo es tanto mayor cuanto más tiempo permanece el cepillo hasta el desplazamiento de la película. Habrá una adherencia óptima en húmedo, si al cabo de 3000 marchas del cepillo (una marcha del cepillo es una marcha de ida y otra de vuelta) la película no se ha desplazado todavía en la prueba húmeda del cepillo.

530

2) Prueba de condensación

En esta parte se emplea un termómetro rectangular, que está ligado hacia la mitad de agua a 50°C y en cuyo recinto de gas está instalado un ventilador sobre la superficie del agua. La abertura superior se cubre con las chapas de acero preparadas -con la superficie de prueba hacia abajo- y se cierra de este modo. El termómetro se encuentra en un recinto que se mantiene a 25°C. Debido a la diferencia de temperaturas se condensa el vapor de agua en el lado inferior de las chapas y actúa sobre las películas de las pinturas brillantes. Al cabo de 15 minutos de tiempo de acción en cada caso, se retiran las placas y se cuentan a continuación.

535

540

545

Una adherencia en húmedo insatisfactoria se ve en la forma de despegos entre la pintura de dispersión y la capa de resina alquídica así como en la fácil posibilidad de desplazamiento de la película

la, por ejemplo con la parte del dedo. En caso de buena adherencia en
haciendo la película cuando todavía de burbujas al cabo de 4 horas y no
se pueda desplazar.

Los resultados de la prueba son en la Tabla I.

550 Resumen de los resultados de prueba

Ejemplo nº	Prueba de adherencia nº de trazos de blan- del cepillo	Resistencia en la prue- da de condensación
	1 > 3000	
555	2 1500	
	3 1000	
	4 35	
	5 30	
	6 > 3000	> 4 horas
560	7 300	1 hora
	8 200	5 minutos
	9 250	9 minutos
	10 250	10 minutos
	11 > 3000	> 4 horas
565	12 300	10 minutos

	13	110	< 15 minutos
	14	120	< 15 minutos
	15	130	< 15 minutos
	16	> 3000	> 4 horas
570	17	> 3000	> 4 horas
	18	> 3000	> 4 horas

Esta Patente de Invención se corresponde a la depositada en Alemania (República Federal Alemana), con el número P 24 51 772.4 y tiene prioridad de fecha 31 de octubre de 1974 por sujeción a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del convenio de la Unión de París.

575

REIVINDICACIONES

1) Procedimiento para la obtención de dispersiones de plástico, que consisten en elevar la adherencia en líquido a las pinturas de dispersión obtenidas con él, que se caracterizan por ser dispersiones de plástico obtenidas mediante agitación en medio acuoso de emulsiones aducidas con 0,5 a 10 g de peso, en relación con la cantidad total de monómeros, de ácidos glicídicos de ácidos carboxílicos no saturados en sentido olefínico, a temperaturas de más de 70°C se aducen con una cantidad de monómero equivalente a los grupos glicídicos

580

585

existentes y además con tanto amoníaco que la dispersión caliente presenta un valor η_{sp}/c de más de 8, o porque la dispersión de plástico obtenida a temperaturas de más de 50° C se hace reaccionar con un sol de urotropina por los grupos glicídicos existentes y se gradúan, eventualmente, alcalinamente con amoníaco.

2) Procedimiento según reivindicación 1, que se caracteriza porque se empieza con la adición del éster glicídico solo cuando por lo menos están polimerizados el 40 % y hasta el 80 % de los otros monómeros.

3) "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE DISPERSIONES DE PLÁSTICO".

Esta Memoria consta de 31 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 25 de Octubre de 1975