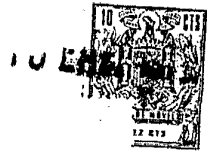


443690



P.- 62.052

2 35622 Case I

1872/2101

SOLID PAINT"

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

Int. Cl.: C09D

PATENTE DE INVENCION

A nombre de SCM(CANADA) LTD.

entidad canadiense

establecida en 351 Wallace Avenue, Toronto, Ontario,

Canadá

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA PINTURA SOLIDA"

26.12.75

- 1 -



El presente invento se refiere a un nuevo tipo de un producto pintura, o sea, una pintura sólida que posee estabilidad dimensional basada en la unión de los iones.

5 Se conocen varias composiciones de resina que constan de homopolímeros y copolímeros que tienen grupos de ácido carboxílico parcialmente neutralizados, y que contienen entre el 3% y el 20% de residuos de ácido carboxílico, de los cuales menos del 50 por ciento de los grupos de ácido carboxílico se neutralizan con cationes monovalentes, bivalentes o trivalentes. Las resinas de la técnica anterior, que se conocen como ionómeros, resultan convenientes en la industria porque combinan la utilidad de un polímero termoendurecible con la movilidad y la elaborabilidad de la resina termoplástica. Los ionómeros son de menor densidad, que los plásticos de vinilo o los celulósicos y, por su semejanza con los polietilenos, encuentran aplicación como películas protectoras en la industria empacadora de alimentos. Los copolímeros de etileno y ácido metacrílico se describen en las patentes estadounidenses 3,266.272 y 3,338.739, y en las patentes belgas 674.395 y 600.397. Los copolímeros de etileno y acrilato de sodio se describen en la patente holandesa 6,511.920. Muchas de las convenientes propiedades de estos polímeros, por ejemplo, resistencia a la fisura-



ción por esfuerzo, transparencia, resistencia a las grasas y a la abrasión, escasa permeabilidad, gran alargamiento, gran resistencia a la tracción y módulo pequeño, se atribuyen en parte a un tipo de unión iónica.

5 Ahora se ha descubierto que es posible preparar pinturas sólidas que posean propiedades de gel efectivas, necesarias para deparar estabilidad dimensional, entrecruzando ciertos polímeros reactivos con "nubes iónicas" que tienen componentes de moléculas polares. Este tipo de unión iónica difiere considerablemente de la
10 unión iónica sin disolvente de los compuestos de la técnica anterior.

 Un objetivo del presente invento consiste en proporcionar una composición de pintura sólida que posee
15 estabilidad dimensional basada en la unión de los iones, es decir, el entrecruzamiento de nubes iónicas de polímeros, dicha composición incluye la mezcla de:

 I. A. Una solución de un polímero curable que
 tiene un peso molecular comprendido entre
20 1.000 y 7.000, y grupos funcionales ácidos, reactivos y suficientes, seleccionados del grupo que consta de los ácidos carboxílicos, sulfónicos y fosfónicos, para impartir un número ácido de 20 a 80, la resina se disuelve
25 en un disolvente no polar para suministrar



- una solución del 25 al 90 por ciento por peso; o
- 5 B. una dispersión estabilizada de un polímero que tiene un peso molecular que varía entre 25.000 y 1.000.000, y suficientes grupos funcionales reactivos seleccionados del grupo que consta de los ácidos carboxílicos, sulfónicos y fosfónicos, para deparar un número ácido de 25 a 60, la resina se suspende en
- 10 un disolvente no polar en la forma de una suspensión del 25 al 90 por ciento por peso; o
- 15 C. Una mezcla de una resina NAD no aglutinante, que contiene una dispersión estabilizada de un polímero que tiene un peso molecular que oscila entre 25.000 y 1.000.000, dispersa como una suspensión del 25 al 90 por ciento por peso en un disolvente no polar; dicha resina no tiene sitios de grupos funcionales reactivos, con una solución de resina de unión iónica
- 20 ca como se describe en (1), siendo la proporción entre la resina NAD no aglutinante y la unión iónica de 2:1 a 8:1 y
- 25 II. Una solución de un hidróxido metálico en un disolvente polar de gran resistencia dieléctrica, para suministrar una solución del 10



al 50 por ciento por peso, el hidróxido metálico se selecciona del grupo que consta de sodio, potasio, litio, bario, calcio, manganeso y magnesio y

5 III. Opcionalmente, un secador metálico, en cantidades que varían entre el 0,1 y el 5 por ciento por peso, basadas en el peso total del polímero;

10 dicha composición contiene, aproximadamente, de 100 a 500 por ciento de moles del hidróxido metálico por mol del grupo ácido funcional.

15 Un objetivo adicional estriba en proporcionar un procedimiento para preparar una pintura sólida que posee estabilidad dimensional basada en la unión de los iones, y una resistencia de gel que varía de 100 a 200 milímetros de penetración; dicho procedimiento consiste en:

20 a) disolver o suspender una resina polimérica curable, del tipo que se muestra en los párrafos Ia, IB ó IC anteriores, para formar la composición polimérica respectiva, o sus mezclas, en una proporción suficiente para desarrollar grupos ácidos reactivos funcionales, necesarios para la indicada estabilidad dimensional cuando se entrecruzan mediante agentes iónicos de entrecruzamiento;

25
26.12.75



- b) mezclar pigmentos, rellenos, colorantes y del 0 al 5 por ciento por peso de un secador, basado en una sal metálica de un ácido orgánico, en la solución o dispersión de la resina;
- 5 c) incorporar a lo anterior, con agitación vigorosa, una solución de un hidróxido metálico del 20 al 30 por ciento por peso en un alcohol alifático C₁₋₈ que contenga de 100 a 600 por ciento de moles de la cantidad del hidróxido
- 10 metálico que se requiere para neutralizar los grupos ácidos reactivos de la resina;
- d) añejar la mezcla de 3 a 25 horas, a una temperatura comprendida entre 15 y 70 grados centígrados.

15 Otro objetivo reside en proporcionar barras de pintura basadas en las composiciones y procedimientos anteriores.

Unas composiciones de pintura sólida que tienen estabilidad dimensional y convenientes características de pintura resultan de la interacción de ciertos po

20 límeros, que tienen grupos funcionales reactivos, con ciertos agentes de entrecruzamiento formados al disolverse un hidróxido metálico en un disolvente polar sumamente dieléctrico. El entrecruzamiento de las cadenas del po

25 límero tiene lugar mediante unas "nubes iónicas" compues-



tas por múltiples iones asociados a moléculas del disolvente polar. La expresión "pintura sólida" se refiere a una pintura que tiene una estabilidad dimensional suficiente en condiciones de almacenamiento, es decir, que es autoestable y que, sin embargo, puede utilizarse como una barra de pintura (análoga a un segmento de mantequilla o de queso duro). De manera conveniente, dicha pintura sólida puede aplicarse manualmente a superficies comúnmente protegidas por productos de pintura y de revestimiento sin utilizar una brocha o un rodillo. Con fines prácticos y de protección, dicha barra de pintura se contiene, por lo general, en un revestimiento o cubierta adecuada para almacenarse. Dicha cubierta protectora tiene una abertura que puede cerrarse, siendo la naturaleza de la cubierta distinta de la de un aplicador, en el sentido habitual. La pintura sólida puede usarse poniendo la barra de pintura en contacto con la superficie que va a pintarse, a lo cual siguen los movimientos usuales, verticales y laterales, a través del sustrato, con lo cual se deposita una película de pintura curable al aire y que no se corre. El deslizamiento provisto por la barra de pintura sobre la superficie que va a pintarse es suficiente para que la pintura sólida se deforme en un revestimiento fluido en el punto de contacto. Dicho revestimiento de pintura sólida es un revestimiento que posee las con-

26.12.75



5 venientes propiedades de adherencia, fluidez y cubrimien-
to uniforme de la superficie. Se supone que la pintura
sólida del presente invento contiene los pigmentos, relle-
nos, secadores, agentes aglutinantes y otros aditivos usua-
les para suministrar películas que posean las recomenda-
bles propiedades de brillo, color y poder cubridor. Se
anticipa que dicha pintura sólida puede fabricarse en blo-
ques o barras que tengan anchuras comprendidas entre
10 3,175 mm y 2,44 metros o más grandes, lo cual permite tam-
bién su uso en aplicaciones industriales, por ejemplo,
revestimientos en espiral de metales.

Cuando la resina curable es una solución de
un polímero curable en un disolvente no polar, como se
muestra en el párrafo I.A. anterior, las resinas útiles
15 en el presente invento incluyen homopolímeros y copolíme-
ros, y mezclas de éstos, que tengan grupos funcionales
apropiados, incrustados en la cadena del polímero o in-
jertados en ella por las técnicas de injerto habituales.
Las resinas útiles incluyen, sin limitarse a ellos: polié-
20 teres, poliésteres, poliésteres insaturados, poliuretanos,
poliolefinas, poliacrilatos, polihidrocarburos derivados
de hidrocarburos alifáticos y aromáticos que tengan una
insaturación alfa, beta, resinas de vinilo y vinilos sub-
tituidos con cloro, así como otras combinaciones conoci-
25 das en la técnica. Los reactivos y las cantidades que



se emplean en particular se seleccionan de manera de producir resinas que tengan substituyentes funcionales pendientes y/o terminales, que sean capaces de reaccionar ulteriormente con reactivos iónicos para formar geles de estabilidad dimensional y resistencia de gel apropiadas. Propiedades de aplicación convenientes resultan cuando la resistencia del gel es de 100 a 190 y, de preferencia, de 135 a 180, medida 25 horas después de la gelificación. La resistencia del gel se registra en unidades milimétricas, empleando un Penetrómetro Universal - mientras más baja es la lectura del penetrómetro, mayor será la resistencia del gel.

Independientemente del tipo de resina que se use en la práctica del presente invento, es esencial que la resina de que se trate en particular sea soluble en un disolvente no polar, y que la resina tenga grupos reactivos funcionales pendientes y/o terminales que sean fácilmente ionizables. Dichos grupos ionizables incluyen funciones reactivas tanto catiónicas como aniónicas. De preferencia, los grupos funcionales aniónicos que se utilizan para modificar la resina son los tipos sulfónico, fosfónico y carboxílico. En especial, se prefiere la funcionalidad del ácido carboxílico, ya que con facilidad pueden adquirirse o sintetizarse una variedad de polímeros que contienen dichos grupos reactivos ionizables. Los

25
26.12.75



5 productos de reacción que se prefieren son los que se obtienen de la combinación de poliésteres substituidos con ácido carboxílico y poliésteres alquídicos que tengan pesos moleculares comprendidos entre 1000 y 7000, que contengan de 1 a 4 grupos funcionales reactivos por cada 2.000 unidades de peso molecular. En particular, se prefieren los poliésteres y poliésteres con pesos moleculares de 400 a 2000 y que produzcan pintas sólidas de propiedades de gel convenientes. Las resinas alquídicas modificadas con grupos de ácido graso, y que tienen una funcionalidad carboxílica terminal se ejemplifican en los Ejemplos que se ofrecen. Tratándose de poliolefinas, poliacrilatos y de otros sistemas en los que no ocurre la curación al aire, por lo general es necesario un peso molecular más grande, de alrededor de 100.000. Sin embargo, de 1 a 4 grupos funcionales reactivos se requieren aún por 2.000 unidades de peso molecular. Las resinas alquídicas útiles en el método del presente invento se preparan polimerizando los monómeros poliméricos y otros productos intermedios en un horno de fusión, a una temperatura de 204° a 316°C., para producir resinas que tengan un valor ácido (V.A.) que varíe entre 30 y 55 y, de preferencia, entre 41 ± 2. Ciertas resinas de aceite 'más largas', como se describe posteriormente en los Ejemplos 1 y 2, se polimerizan a 232°C., a un V.A. de 43,0.

26.12.75



Los polímeros antes descritos, que tienen grupos reactivos ionizables, se disuelven en disolventes no polares suficientes para proporcionar soluciones de un contenido en sustancias no volátiles (N.V.) de 10 a 90 y, de preferencia, de 35 a 60 por ciento por peso. En especial se prefieren las soluciones de 50% de N.V. Los disolventes no polares apropiados para disolver el polímero incluyen hidrocarburos tanto del tipo aromático como del alifático, y se seleccionan basándose en la resina que se utilice en particular, en la funcionalidad de dicha resina y en la naturaleza del reactivo iónico. En general, los disolventes adecuados son los hidrocarburos que tienen un punto de ebullición de 51,5° a 204°C., y que contienen hasta doce átomos de carbono. Incluyen hexano, heptano, octano, nonano, decano y sus mezclas. Los hidrocarburos preferidos son los diversos octanos, en virtud de sus adecuadas proporciones de evaporación. Los alcoholes minerales son disolventes que se prefieren en particular por su disponibilidad y por las convenientes propiedades de la pintura sólida resultante. En ciertos casos, los hidrocarburos aromáticos, como el tolueno y el xileno, pueden usarse con ventaja y son especialmente valiosos para disolver polímeros de alto peso molecular.

Debe entenderse que el disolvente, la resina y sus proporciones varían y dependen según el tipo de la

25
26.12.75



resina, el tipo del disolvente, los rellenos y otros aditivos necesarios para lograr como producto final particular una pintura sólida. Los aditivos, secadores y otros auxiliares de dispersión comunes pueden mezclarse con la solución de la resina, empleando un agitador Cowles. Por lo general, no constituye un factor crítico el orden en que se incorporen. Si así conviene, los pigmentos y otros aditivos pueden mezclarse con el material de resina antes de la solución de la resina en el disolvente no polar. Después de que los aditivos se mezclan por completo, la composición resultante se deja añejar de 12 a 20 horas, antes de reaccionar con el componente iónico.

Cuando la resina curable es una dispersión estabilizada de un polímero en un medio no disolvente y no polar, como se muestra en el párrafo I.B. anterior, las resinas útiles en el presente invento incluyen homopolímeros y copolímeros, y sus mezclas, que tengan grupos funcionales apropiados incrustados en la cadena del polímero o injertados en ella mediante las técnicas de injerto comunes. Dichas resinas incluyen, sin limitarse a ellos: poliésteres, poliésteres insaturados, poliuretanos, poliacrilatos, resina de vinilo y vinilos substituidos con cloro, así como otras combinaciones conocidas en la técnica. Los reactivos y las cantidades que se utilicen en particular se seleccionan de manera de producir una



resina que tenga substituyentes funcionales pendientes,
que sean capaces de reaccionar ulteriormente con reacti-
vos iónicos para formar geles de estabilidad dimensional
y resistencia de gel apropiadas. Propiedades de aplica-
5 ción convenientes resultan cuando la resistencia del gel
es de 130 a 210 y, de preferencia, de 150 a 195 mm, cuan-
do se mide 25 horas después de la gelificación. La resis-
tencia del gel se registra en unidades de milímetro, em-
pleando un penetrómetro Universal - mientras más baja sea
10 la lectura del penetrómetro, mayor será la resistencia
del gel.

En cuanto a la fórmula de resina del tipo
I.B., que se usa en el método del presente invento, es
esencial que la resina de que se trate en particular sea
15 insoluble o sólo ligeramente expandible por el no disol-
vente, como es necesario en cualquier dispersión no acuosa,
y que la resina tenga grupos reactivos pendientes que
sean fácilmente ionizables. Dichos grupos ionizables in-
cluyen funciones reactivas tanto catiónicas como anióni-
cas. De preferencia, los grupos funcionales aniónicos,
20 que se usan para modificar la resina, son los tipos sul-
fónico, fosfónico y carboxílico. En especial, se prefie-
re la funcionalidad de ácido carboxílico, ya que con fa-
cilidad pueden adquirirse o sintetizarse una variedad de
25 polímeros que tienen dichos grupos reactivos ionizables.

26.12.75



Las resinas que se prefieren son copolímeros de hidrocarburos insaturados y de ácidos insaturados que tienen pesos moleculares comprendidos entre 100.000 y 300.000. Las resinas especialmente útiles para la práctica del presente invento son los ésteres de ácido acrílico y los polímeros de vinilo que tienen una escala de tamaño de partícula de 0,01 a 30 micras. Los copolímeros de acrilato y de metacrilato, que tienen una funcionalidad de carboxi terminal, se prefieren en particular y se ilustran en los Ejemplos. Las dispersiones no acuosas (NADs), conocidas en la técnica y útiles particularmente en el método del presente invento (si están modificadas para que tengan sitios ionizables en la superficie) incluyen las descritas por Dowbenko y Hart, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., Vol. 12, No. 1, 1973, páginas 14-28. Los polímeros y estabilizadores que se describen en dicha publicación se incorporan a la presente como referencia. En la formación de dichas NADs, la selección y el nivel del estabilizador son sumamente importantes para preparar pintas sólidas que tengan características de aplicación convenientes en cuanto a su fluidez y su coalescencia. Otras resinas NAD útiles incluyen las que se derivan de resinas de poli (metil metacrilato), poliacrilato y polimetacrilato, y sus copolímeros que se derivan mediante una polimerización de adición con poliolefinas, como, por ejemplo, polietileno, poli (vi



nil etil éter), acetato de vinilo, acrilato de hidroxie
tilo y metacrilato de 2 hidroxipropilo.

5 Las resinas poliméricas, útiles en este aspec-
to del invento, pueden prepararse mediante una polimeri-
zación en solución seguida de una dispersión en un no di-
solvente p de una polimerización por dispersión. El pri-
mer método implica la polimerización del monómero o de
los comonómeros, y de otros intermedios, en condiciones
de radical libre, a una temperatura de -46° a $+121^{\circ}$ C.,
10 para producir una resina que tenga un valor ácido (VA)
que varíe entre 20 y 80 y, de preferencia, entre 25 y 60.
El segundo método, que es el que se prefiere, implica la
polimerización del monómero o de los comonómeros y otros
intermedios, en un no disolvente, en condiciones de radi-
15 cal libre, a una temperatura de -46° a $+121^{\circ}$ C., para pro-
ducir una dispersión de resina que posea el valor ácido
conveniente.

Los polímeros antes descritos, que tienen
grupos reactivos ionizables, se dispersan en un no disol-
20 vente no polar para deparar una dispersión que tiene un
contenido en no volátiles (N/V) de 10 a 90 y, de prefe-
rencia, de 30 a 60 por ciento por peso. En especial, se
prefieren las dispersiones con 50% de N/V. Los no disol-
ventes adecuados incluyen hidrocarburos de tipo tanto aro-
25 mático como alifático, que se seleccionan basándose en

26.12.75



la resina de que se trate en particular, en la funcio-
nidad sobre dicha resina y en la naturaleza del reactivo
iónico. En general, los no disolventes apropiados son
los hidrocarburos que tienen un punto de ebullición de
5 38° a 204°C., y que contienen hasta doce átomos de car-
bono. Incluyen: hexano, heptano, octano, nonano, decano,
dodecano y sus mezclas. Los hidrocarburos preferidos son
los diversos octanos, en virtud de sus adecuadas propor-
ciones de evaporación. Los alcoholes minerales son los
10 disolventes que se prefieren en especial en vista de su
disponibilidad y de las convenientes propiedades de la
pintura sólida que resulta. En cuanto a ciertos sistemas
de resina, pueden usarse hidrocarburos aromáticos, como
el tolueno o el xileno.

15 Debe comprenderse que las resinas NAD pueden
formularse, de manera apropiada, con varios estabiliza-
dores conocidos en la técnica. La función primordial de
estos estabilizadores consiste en evitar que las particu-
las de la resina se aglutinen al almacenarse y durante
20 su formulación en productos de pintura sólida. Los esta-
bilizadores útiles incluyen los que se describen y se ci-
tan como referencia en el aludido artículo de Dowbenko y
Hart. Los estabilizadores a base de polieno, útiles pa-
ra ciertas composiciones de pintura sólida, incluyen po-
25 libutadieno de bajo peso molecular, injertado en la es-



16

5 estructura de un copolímero acrílico. En cuanto a las presentes pintas sólidas, la resina NAD estabilizada por copolímeros de metacrilato de metilo y metacrilato de glicidilo y que, además, reacciona con ácido 12-hidroxi-esteárico y/o con poli (metacrilato de laurilo), es la que se prefiere en especial.

10 Debe entenderse que el no disolvente y la resina, así como sus proporciones, varían y dependen según el tipo de resinas, estabilizadores, no disolvente, rellenos y otros aditivos necesarios para lograr una pinta sólida particular como producto final. Los aditivos, secadores y otros auxiliares habituales de la dispersión se mezclan, de preferencia, con la dispersión de la resina empleando un agitador Cowles. No es un factor crítico el orden en que se incorporen. Las fórmulas características de pinta sólida que se describen en la presente corresponden a una dispersión no acuosa de resina de tipo de látex y, por lo general, no requieren componentes secadores específicos para dar propiedades adecuadas de película; cuando se incorporan secadores, se utilizan en cantidades menores del 2 por ciento y, de preferencia, inferiores al 1 por ciento por peso de la composición total. Los secadores se incorporan para la pequeña cantidad de aceite o alquido que normalmente se agrega a la fórmula para contribuir a la dispersión del pigmento, y pa-

25
26.12.75



ra auxiliar en la coalescencia de la película. Después de la aplicación, las partículas de la resina se combinan y fusionan para dar una película seca en unos cuantos minutos.

5 Las fórmulas de polímero que se muestran en I.A. (solución de polímero en un hidrocarburo no polar), o la fórmula de I.B. (dispersión estabilizada en un no disolvente no polar) se combinan en seguida con los agentes iónicos de entrecruzamiento en un disolvente polar sumamente dieléctrico.

10 Por lo general, los reactivos iónicos de entrecruzamiento que resultan adecuados son de la variedad de sal inorgánica que producen, en solución, cationes o aniones específicos capaces de combinarse con los grupos reactivos terminales de la resina para formar las nubes iónicas responsables de la producción del gel. Dichas nubes, que contienen las moléculas disolventes polares sumamente dieléctricas, funcionan como entrecruzamientos reversibles para unir las moléculas reactivas de la resina en tramas, impartiendo así resistencia de gel y estabilidad dimensional a la pintura sólida resultante. Cuando los sitios terminales reactivos del polímero son grupos de ácido carboxílico (-COOH), los reactivos de entrecruzamiento que se prefieren son soluciones alcohólicas de hidróxidos metálicos mono, di y trivalentes. Dichos



reactivos de entrecruzamiento incluyen a los óxidos e hidróxidos de sodio, potasio, litio, bario, calcio, manganeso y magnesio. Igualmente efectivos como agentes de entrecruzamiento son los alcóxidos metálicos correspondientes, v. gr.: metilato de sodio. En algunos casos, pueden usarse como reactivos de entrecruzamiento el hidróxido de amonio y formadores de cationes orgánicos, como el hidróxido de tetrametil-amonio. La gelificación de entrecruzamiento, que deriva de la reacción del hidróxido de sodio con las moléculas de resina antes descritas, que tienen grupos carboxilo terminales o pendientes, es la que se prefiere en especial. Geles apropiados resultan cuando una cantidad efectiva de la base catiónica se combina con la funcionalidad de ácido carboxílico libre. En todo caso, para que sea efectiva, se necesita una cantidad de la base que exceda considerablemente la cantidad requerida para la neutralización. Con la expresión "exceso considerable" se indica una cantidad de 100 a 600 por ciento de moles del reactivo iónico disuelto en el disolvente polar. Aunque la proporción del exceso varía según el sistema de resina de que se trate en particular, y depende del peso molecular de la resina, así como del número y del tipo del grupo funcional ionizable y de la valencia del hidróxido metálico, se obtienen geles satisfactorios cuando el reactivo iónico se utiliza en un exceso de 100 a



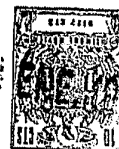
600 por ciento de moles. Cuando se emplean cantidades menores de 100 por ciento de moles, las resinas no muestran la estabilidad dimensional requerida. Cuando se utilizan cantidades superiores a 600 por ciento de moles, las resinas no manifiestan las convenientes características de fluidez y de superficie. En cuanto a la formación del gel, el hidróxido metálico u otro reactivo iónico de entrecruzamiento se incorpora como una solución del 10 al 50 por ciento por peso en el disolvente polar sumamente dieléctrico a las fórmulas de resina polimérica. Se obtienen pintas sólidas preferidas si se utilizan de 100 a 250 por ciento de moles de hidróxido de sodio, basándose en el contenido molar del grupo funcional reactivo, o sea, moles de COOH libre.

Los disolventes polares útiles para disolver los agentes iónicos de entrecruzamiento son, por lo general, disolventes que tienen una constante dieléctrica mayor de 10, e incluyen alcoholes alifáticos que contienen de uno a diez átomos de carbono y de uno a dos grupos hidroxil. Aunque por lo común se prefieren alcoholes alifáticos C₁₋₈, los glicoles que contienen cadenas de carbono semejantes a veces son útiles para producir propiedades de gel convenientes en la pintura sólida resultante. Los alcoholes útiles incluyen: metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, los butanoles normales e isoméricos, pentano



les, hexanoles, heptanoles, octanoles, así como los correspondientes glicoles que derivan de ellos. El metanol es el alcohol que se prefiere por su costo, disponibilidad y la facilidad con que se disuelven en él los reactivos iónicos. En ciertas aplicaciones es preferible usar glicoles, o mezclas de glicoles y alcoholes, como vehículo pastificante para el reactivo iónico. Los glicoles preferidos son el glicol de etileno y el glicol de propileno, aunque, tratándose de ciertas resinas, los glicoles superiores, como el pentanodiol y el hexanodiol, actúan en la naturaleza de un plastificante y deparan una lubricación apropiada. Unos disolventes polares sumamente dieléctricos adicionales, útiles en la práctica del presente invento, incluyen agua, formamida, dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo.

Los secadores metálicos, adecuados para las presentes composiciones de pintura sólida, son los que se conocen en la técnica e incluyen a las sales metálicas y/o a los ésteres de varios ácidos carboxílicos orgánicos que contienen hasta 30 átomos de carbono, y sus mezclas. Las sales metálicas de cobalto, zinc, zirconio, magnesio, aluminio y manganeso, que se preparan a partir de ácidos carboxílicos C_{8-12} de cadena ramificada, son secadores que se prefieren. Las fórmulas características de pintura, que se describen en la presente, requieren insólita-



mente grandes cantidades del secador metálico, que varían entre el 0,5 y el 5 por ciento, basándose en el peso de la resina. La cantidad del secador que se necesite depende, hasta cierto grado, del aceite o de otra fuente de ligaduras dobles que se usan en el sistema de pintura, es decir, del número y tipo de dobles ligaduras disponibles.

Otro aspecto del presente invento incluye el uso de resinas que tienen grupos reactivos funcionales pendientes y/o terminales, distintos de los grupos ácido o carboxilato. Cuando el grupo ionizable que está en el polímero es un grupo catiónico precursor, en lugar de un grupo ácido o carboxilato, el reactivo iónico de entrecruzamiento es un precursor de aniones. Ejemplos de formadores de cationes son los siguientes: (1) aminas primarias, secundarias, terciarias y cíclicas, que reaccionan con halogenuros de hidrógeno y con halogenuros de hidrocarburos para dar halogenuros cuaternarios y suministrar sales cuaternarias; (2) fosfinas substituidas que se combinan con halogenuros para producir sales de fosfonio; (3) sulfuros que reaccionan con halogenuros de alquilo para suministrar sales de sulfonio; (4) éteres cíclicos que reaccionan con ácidos para dar sales de oxonio. Ejemplos de agentes de entrecruzamiento que son fuentes de aniones incluyen: ácido acético, ácido nítrico, ácido clorhídrico



drico, ácido sulfúrico y ácidos multibásicos orgánicos de cadena relativamente corta, como los ácidos oxálico, málico, succínico, maleico, adípico y los anhídridos correspondientes.

5

Para fines de revestimientos industriales, el bloque de pintura sólida se contiene, de manera conveniente, en dispositivos de retención y aplicadores convencionales. Dichos dispositivos, que varían según la naturaleza del substrato que va a revestirse, y que se adaptan a una aplicación continua, por lo general incluyen un dispositivo para contener la pintura sólida y un mecanismo para regular la presión impuesta sobre el bloque de pintura, con el fin de permitir la deformación correcta y deparar un revestimiento fluido y una película del espesor requerido. El hecho de aumentar la presión que se aplica a la pintura sólida redundará en que se deposita un revestimiento más grueso. Aunque las presentes pinturas sólidas son capaces de secarse al aire, se considera que, tratándose de aplicaciones de revestimientos industriales, la curación de la película puede acelerarse si se emplea calor u otras técnicas de energía conocidas en el ramo.

10

15

20

25

26.12.75

Los siguientes ejemplos específicos ilustran sólo un número limitado de modalidades; en consecuencia, el invento no se limita a ellos. Todas las partes y por-

16 EN

centajes se expresan por peso, a menos que se indique de otro modo. Los secadores que se emplearon fueron secadores comerciales comunes. Los "alcoholes minerales" y los alcoholes minerales inodoros" tenían una escala de ebullición de 149-204°C., y de 174-210°C., respectivamente. Los pesos moleculares que se reportan son los pesos moleculares promedio, si no se especifica de otro modo. Los Ejemplos 1 a 12 representan el tipo I.A. de las fórmulas de solución polimérica, en tanto que los Ejemplos 13 a 19 representan el tipo I.B. de las fórmulas de dispersión polimérica. Los Ejemplos 20 a 23 representan mezclas del tipo I.A. de las fórmulas de solución polimérica que se utilizan junto con dispersión no acuosa aglutinantes (sin funcionalidad ácida reactiva).

15

EJEMPLO 1

La resina A se prepara polimerizando una mezcla (en las cantidades que se indican adelante) de trimetilololletano (TME), ácido graso de ricino deshidratado (AGRD), ácido dímero azelaico (AZELAIC 1110) y ácido dímero (EMPOL 1014) a 238°C., como una fusión a un valor ácido de 41 (escala normal de 41 ± 2).

20

La resina B, que es una resina de aceite "larga", se prepara de una manera semejante a la de la resina A, polimerizando a 232°C., a un valor ácido de 42,0.

25

26.12.75



La resina C, que se prepara usando Pentaeritritol (PE) en lugar del trimetiloetano (TME), se polimeriza a 238°C., a un valor ácido de 42,0.

5 La resina D, que se prepara utilizando una combinación de AGRD) y aceite de palo, en lugar del AGRD simplemente, se polimeriza a 238°C., a un valor ácido de 43,0.

TABLA I

	<u>Material</u>	<u>Moles</u>	<u>Peso</u>	<u>Valor Acido</u>
10	Resina A TME	2,46	295	41
	AGRD	2,46	690	
	AZELAIC 1110	1,78	340	
	EMPOL 1014	0,74	423	
15	Resina B TME	2,0	240	43
	AGRD	2,4	672	
	AZELAIC 1110	1,42	270	
	EMPOL 1014	0,59	337	
20	Resina C PE	1,0	136	42
	AGRD	2,0	560	
	AZELAIC 1110	0,72	135	
	EMPOL 1014	0,29	168	
25	Resina D TME	1,0	120	43
	AGRD	0,6	168	
	ACEITE DE PALO	0,19	168,5	
	AZELAIC 1110	0,48	91,6	
26.12.75	EMPOL 1014	0,97	555	



EJEMPLO 2

La Resina de poliéster A (25 partes) se formuló en una solución de hidrocarburo, mezclándola con 12 partes de aceite de palo, 13 partes de alcoholes minerales, 2,0 partes de un cobalto secador (12,0 por ciento de metal), 2,0 partes de un manganeso secador (9,0 por ciento de metal) y 3,5 partes de un zirconio secador (12,0 por ciento de metal) y la composición resultante maduró a temperatura ambiente por 16 horas. 40 partes de bióxido de titanio y 10 partes de carbonato de calcio se mezclaron con la solución de resina, con un agitador Cowles, para producir un triturado Hegman #6. En seguida, se incorporan varios pesos de hidróxido de sodio, como una solución al 25 por ciento por peso en alcohol metílico, para formar las pinturas sólidas que se identifican en la Tabla II. La Pinta Sólida 2A mostró un aspecto de película listada, la pintura resultó demasiado dura necesitándose mucho esfuerzo para aplicarla, o sea, que mostró demasiada resistencia para aplicarse, y características de aplicación demasiado duras. Las pinturas sólidas 2B y 2C, con una resistencia de gel de 147 y 161, respectivamente, mostraron satisfactorias características de aplicación y de aspecto de película, es decir, la pintura no necesitó mucho esfuerzo para aplicarse y la película resultante fue uniforme. Las tres pinturas sólidas exhibieron estabili-

26.12.75



dad dimensional y proporcionaron un revestimiento seco satisfactorio al aplicarse a una superficie de panel de prueba.

5

TABLA II

Exp. No.	Resina	Partes de NaOH incorporadas	Porcentaje de la Neutralización, calculado en moles de ácido carboxílico	Resistencia del Gel (24 ^h)*
10	2A	A	6,65	225
	2B	A	6,35	215
	2C	A	6,05	205
	3A	C	7,2	240
	3B	C	7,2	240
	3C	C	6,0	200
15	4A	C	4,75	160
	4B	C	5,0	170
20	8A	C	6,1	200
	8B	C	6,5	220

* Promedio de tres determinaciones.



EJEMPLO 3

La Resina C se formuló en las pinturas 3A y 3B, aplicando el procedimiento que se reseña en el Ejemplo 2, y las mismas cantidades respectivas de resina, aceite de palo, alcoholes minerales, cobalto secador, manganeso secador, zirconio secador, bióxido de titanio y carbonato de calcio. Una tercera formulación de pintura 3C se preparó de modo semejante a partir de la Resina C, pero contenía 1,3 partes del cobalto secador (12% de metal), 0,5 partes del manganeso secador (9,0% de metal), 3,0 partes del zirconio secador (12% de metal) y 0,19 partes de estearato de aluminio. Las pinturas sólidas se formaron al incorporarse hidróxido de sodio metanólico al 25%, que se identifican como 3A, 3B y 3C, cada una de las cuales mostró, en forma satisfactoria, resistencias de gel, características de aplicación, aspecto de película y cualidad de secado.

EJEMPLO 4

25 partes de la Resina de Poliéster C se formularon en una solución de hidrocarburo, mezclándola con 12 partes de aceite de palo, 13 partes de alcohol mineral, 0,95 partes de cobalto secador y 2,1 partes de zinc secador (16 por ciento de metal). Una segunda formulación de resina para la Resina C fue idéntica a la anterior,



5 excepto que contenía sólo 0,9 partes del cobalto secador
y, adicionalmente, contenía 0,45 partes del manganeso se-
cador. Estas resinas, y las pinturas hechas con ellas,
que contenían 50 partes de bióxido de titanio y nada de
10 carbonato de calcio, se identifican, respectivamente, co-
mo 4A y 4B en la Tabla II. Debe observarse que las pin-
turas 4A y 4B, con valores de neutralización de 160 y 170,
muestran resistencias de gel de 176 y 138, respectivamen-
te. Las características de aplicación de la pintura 4A
15 fueron ligeramente inferiores, tendiendo la pintura sóli-
da a ser demasiado blanda. El aspecto de la película y
la cualidad de secado de ambas pinturas resultaron acep-
tables.

15

EJEMPLO 5

Repitiendo los experimentos 2A, 2B, 3A, 3B y
3C, pero incorporando los secadores después de agregar
el pigmento a la resina, se obtienen resistencias de gel
20 aceptables y esencialmente semejantes, así como caracte-
rísticas de aplicación y proporciones de secado.

EJEMPLO 6

Unos bloques de pintura de un tamaño aproxi-
mado de 10,16 x 15,24 cm, se almacenaron, utilizando una
25 envoltura delgada SARAN (marca industrial de la Dow Che

26.12.75



mical Company), durante un período de seis meses. La aplicación de estas pinturas a un panel de prueba, después del período de almacenamiento, no demostró un deterioro detectable de las características de aplicación y de película. Adicionalmente, unas pinturas sólidas, preparadas con las mismas resinas, pero con valores ácidos comprendidos entre 30 y 60, dieron características aceptables de pintura sólida. Resultados igualmente buenos se obtuvieron con el uso de ácido graso de oiticica, ácido graso de cártamo, ácido graso de soya o ácido graso de semilla de linaza, en lugar del ácido graso de aceite de ricino deshidratado. Las mejores propiedades de aplicación se obtuvieron cuando la resistencia de gel, medida por el penetrómetro Universal, varió entre 130 y 180 mm. Resistencias de gel de 100 a 130 y de 180 a 190 produjeron pinturas sólidas efectivas con características un poco menos convenientes.

EJEMPLO 7

La Resina D se preparó esterificando primero el ácido graso de ricino deshidratado (168 partes) con 120 partes de trimetiloletano, a una temperatura que llegó hasta 249°C., para dar lugar a un producto de valor ácido de 4,0. Posteriormente, se efectuó un intercambio de éster mediante una reacción ulterior con 168,5 de aceti-

te de palo, en presencia de 2,0 partes de un catalizador a base de litargirio, hasta que el producto fue completamente miscible en metanol. El producto resultante se combinó con 91,6 partes de Azelaic 1110 y 555 partes de Empol 1014, y se coció a un valor ácido de 43,0. La resina resultante tuvo un peso molecular aproximado de 1300.

Se preparó una Resina catiónica E condensando 1040,4 partes de la Resina D con N,N-dietilaminoetanol, en presencia de 2,0 partes de litargirio como catalizador, aplicando condiciones de reacción de tal naturaleza que la reacción predominante fue la esterificación en lugar de la formación de amida. Después de eliminar el agua y el exceso de N,N-dietilaminoetanol, la Resina E tenía un peso molecular de 1500.

La gelificación de la Resina E se efectuó neutralizando (a 100 y 300%) una solución de la Resina E, al 50/50 por ciento por peso, en un alcohol mineral, con ácido clorhídrico al 37%. Las pinturas sólidas resultantes mostraron propiedades inferiores a las de un gel correspondiente neutralizado al 200 por ciento con ácido sulfúrico 32 N, dando como resultado resistencias de gel de 100 a 150.

EJEMPLO 8

25 partes de la Resina de Poliéster C se for-

25
26.12.75



5 mularon en una solución de hidrocarburo, mezclándola con
12 partes de aceite de palo, 13 partes de un alcohol mi-
neral, 0,6 partes de cobalto secador (12,0 por ciento de
metal), 0,6 partes de manganeso secador (9,0 por ciento
10 de metal) y 6,0 partes de zirconio secador (12,0 por cien-
to de metal) y la composición resultante se dejó madurar
a temperatura ambiente durante 16 horas. 40 partes de
bióxido de titanio y 10 partes de carbonato de calcio
se mezclaron con la solución de resina, con un agitador
15 Cowles, para producir un triturado Hegman #6. En segui-
da, se incorporaron varios pesos de hidróxido de sodio,
como una solución en metanol al 25 por ciento por peso,
a presión reducida, en un 'vacío Cowles', para formar una
pintura sólida (Tabla II). Esta manera de hacer la in-
20 corporación hace que disminuya la oportunidad de atrapar
aire en la pintura sólida 'final'. Las pinturas 3A y
8B (de la Tabla II) mostraron propiedades superiores de
aspecto de película y de aplicación. Ambas pinturas fue-
ron dimensionalmente estables y exhibieron un buen secado
al aplicarse a una superficie de panel de prueba.

EJEMPLO 9

25 La Resina F se preparó en condiciones de ra-
dical libre, como sigue: 10 partes de ácido metacrílico,
90 partes de metacrilato de laurilo, 1 parte de peroxicar
26.12.75 - 32 -



bonato de Bis(4-butil-t-ciclohexilo) (iniciador) y 300 partes de alcohol mineral se incorporaron a la cuba. La polimerización se llevó a cabo calentando a 60°C., temperatura que se mantuvo durante dos horas mientras la masa
5 contenida en la cuba se agitaba. Se logró una conversión del 99%; el valor ácido del polímero fue de 65,0. Aproximadamente 100 partes del alcohol mineral se separaron por destilación al vacío.

Varios pesos de hidróxido de sodio se incorporaron como una solución en metanol al 25 por ciento por
10 peso a 75 partes de la resina N/V al 33 por ciento, agitando, como se muestra:

Exp. No.	Partes de NaOH incorporadas	Porcentaje de la Neutralización Calculada sobre el Ácido Carbónico
15		
A	6,9	150
B	9,2	200

Las dos pinturas 'claras' pueden describirse como sigue. El Experimento A dió lugar a un producto que
20 apenas fue dimensionalmente estable y exhibió pobres características de aplicación, es decir, al aplicarse, la pintura dejó una película demasiado gruesa, y se necesitó demasiada fuerza (con respecto a los ejemplos anteriores)
25 para llevar la muestra a través del panel de prueba.

26.12.75



16

El Experimento B resultó en un producto más fuerte que mostró una buena estabilidad dimensional (resistencia de gel de 160 mm de penetración, aproximadamente) y buenas características de aplicación. La Pintura B exhibió muy poca resistencia al aplicarse. Estos dos productos dieron lugar a una película 'seca' sobre el panel de prueba.

EJEMPLO 10

La Resina G, un dicarboxipolibutadieno al 100 por ciento de N/V, con un peso molecular de 1410 y un valor ácido de 65,0, se formuló en los siguientes sistemas de pintura sólida:

<u>Exp. No.</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	
15	Resina G (partes)	50	50	50	17
	Resina A	--	--	--	33
	Alcohol mineral	50	50	50	50
	Cobalto secador (12% de metal)	,5	,5	,5	,5
20	Zirconio secador (12% de metal)	1,7	1,7	1,7	1,7
	Bióxido de titanio	--	130	110	90
	Carbonato de calcio	--	70	50	40
	NaOH (25 partes en metanol)	18,0	20,2	36	24
	Porcentaje de neutralización	200	300	400	350
25	Resistencia de gel (mm.)	250	180	110	160

26.12.75

La Pintura A tenía una resistencia de gel de 250 y no mostró estabilidad dimensional. Las Pinturas B, C y D fueron dimensionalmente estable. Por la acción de la aplicación, la Pintura B tendió a dejar una película demasiado gruesa y resultó demasiado elástico en cierto grado, o sea, tendió a ser ligeramente amelcochada. La Pintura C fue demasiado dura y, por esta razón, dio lugar a una aplicación de calidad pobre. La Pintura D exhibió estabilidad dimensional y una aplicación aceptable. Todas las pinturas dieron lugar a una película seca sobre el panel de prueba.

EJEMPLO 11

Se preparó la Resina Alkídica H polimerizando una mezcla de 146 partes de trimetilolpropano, 146 partes de pentaeritritol, 908 partes de ácido graso de aceite de ricino deshidratado y 413 partes del ácido dímero Azelaico (AZELAIC 1110) a 249°C., como una fusión, a un valor ácido de 42. La resina resultante mostró una viscosidad de Z_2 , que se determinó utilizando el método ASTM D1545 de Prueba con un Tubo Para Burbujear, de la marca Gardner-Holt.

La Resina Alkídica I se preparó polimerizando una mezcla de 116,5 partes de trimetilolpropano, 116,5 partes de pentaeritritol, 296 partes de ácido graso de

25
26.12.75



aceite de ricino deshidrato y 821 partes de ácido dímero Azelaico (AZELAIC 1110), a una temperatura de 238°C., a un valor ácido de 30. La resina resultante mostró una viscosidad de Z₂+ (Gardner-Holt).

5

EJEMPLO 12

Se prepararon pinturas sólidas a partir de las Resinas H e I, de acuerdo con el procedimiento que se describe en el Ejemplo 2, con la excepción de que se dejó que los secadores maduraran a temperatura ambiente durante media hora, siendo el orden de incorporación de los ingredientes el que se da en la tabla siguiente, mezclando hasta un triturado Hegman #5 1/2.

15	<u>Material</u>	<u>Partes</u>			
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
	Experimento No.				
	Resina I	--	--	--	50
	Resina H	50	50	37	--
	AC 100 ^{a)}	30	30	54	30
20	Base Colorante Azul Dramatone ^{b)}	2,5	--	--	--
	Bióxido de titanio	100	100	100	100
	Min-u-Sil 10 ^{c)}	10	10	10	10
	Celite 499 ^{d)}	10	10	10	10
	Rheox 1 ^{e)}	1,0	--	1,0	1,0
25	Alcohol mineral inodoro	50	55	44	50



16

	<u>Material</u>	<u>Partes</u>			
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
	Experimento No.				
	Cobalto secador (120% de metal)	0,3	0,3	0,3	0,3
5	Manganeso secador (9,0% de metal)	0,15	0,15	0,15	0,15
	Sirconio secador (12,0% de metal)	3,0	3,0	3,0	3,0
	Cetoxima de metil etilo	0,2	--	0,2	--
	Hidróxido de sodio - metanol (24% de hidróxido de sodio)	8,0	8,0	8,0	8,0
10	% de Neutralización	130	130	180	160
	Resistencia de gel (mm)	170	170	160	180

- 15 a) resina alquídica diluyente incapaz de participar directamente en la unión iónica - Reichhold Chemicals (Canada) Ltd.
- b) DRAMATONE, es el nombre industrial de un producto de Glidden-Durkee, Division of SCM Corporation.
- c) Producto de sílice cristalina, de la Pennsylvania Glass Sand Corp.
- 20 d) Producto de sílice diatomácea de la Johns-Manville Co.
- e) Agente de polimerización, producto de la N.L. Industries.

Las pinturas sólidas 1, 2 y 3 mostraron estabilidad dimensional y características equivalentes o superiores a los productos de pinturas sólidas de los Ejem-

25
26.12.75



plos anteriores. Al aplicarse a un sustrato por contacto y presión manual, se obtuvieron películas superficiales convenientes que se curaron al aire durante la noche.

PREPARACION DE LAS RESINAS NAD

5 Las resinas NAD 1, 2, 2A, 3 y 4 se prepararon por una polimerización de incorporación de varios monómeros en presencia de no disolventes, iniciadores de radical libre y de diversos estabilizadores, en las proporciones respectivas que se muestran en la Tabla III. Una pequeña porción de los monómeros se introduce en la cuba de polimerización con el no disolvente y alrededor del 50 por ciento del estabilizador adecuado, y la polimerización se inicia calentando a una temperatura de reflujo de 70 a 80°C. Posteriormente, los monómeros restantes, el estabilizador (30%) y el iniciador de radical libre se agregan junto con acrilato de etilo, en una corriente de alimentación, en tanto que el componente ácido, o sea el ácido metacrílico, y el estabilizador restante (20%) se agregan en una corriente de alimentación separada durante un período de incorporación de dos a tres horas, a la temperatura de reflujo. Una cantidad adicional del iniciador (1/4 de la cantidad total) se introduce en acetato de etilo en dos porciones, durante otro período de reacción de 2 horas. Después de refluir por dos horas más, el disolvente de bajo punto de ebullición se separa

10

15

20

25



por calentamiento, aproximadamente a 90°C. En cuanto al presente invento, es importante que la NAD se prepare estando los sitios carboxílicos (u otros sitios ionizables) en la superficie de la partícula (o cuando menos que la mayoría sea disponible en la superficie), para deparar los sitios ácidos exteriores en las partículas poliméricas suspendidas. En este caso, la alimentación ácida se inicia 10 minutos después de que ha comenzado la otra alimentación monomérica; y la alimentación ácida se completa aproximadamente 10 minutos después de que ha concluido la otra alimentación monomérica.

Pueden usarse variantes de las condiciones que se muestran en este ejemplo, siempre que se produzca una resina NAD estable, en la cual se disponga de sitios ácidos para la gelificación y que no se entierren en el cuerpo de la partícula. Se recomienda hacer en la NAD una determinación del valor ácido.

TABLA III - COMPOSICION GENERAL DE LOS POLIMEROS NAD

(PARTES POR PESOS)

	<u>NAD-1</u>	<u>NAD-2</u>	<u>NAD-2A</u>	<u>NAD-3</u>	<u>NAD-4</u>
Acetato de vinilo	227	142	142	142	142
Acrilato de etilo	104	212	237	237	212
Estabilizador NAD	76,4	76	76	57,5	58
Acido metacrílico	28	26	38	30	18
Alcohol mineral	300	300	300	300	300

26.12.75



TABLA III (continuación) - COMPOSICION GENERAL DE LOS
POLIMEROS NAD
(PARTES POR PESOS)

	<u>NAD-1</u>	<u>NAD-2</u>	<u>NAD-2A</u>	<u>NAD-3</u>	<u>NAD-4</u>	
5	Hexano	300	300	300	300	
	Azobisisobutironi- trilo	7,5	7,5	7,5	6	
	Acetato de etilo	25	25	25	25	
	Contenido en No Volátiles (final)	42,4	47,5	49	49,8	58,1
10	Valor ácido NAD	44,7	39,5	55,5	43,7	28,5

PREPARACION DEL ESTABILIZADOR NAD

1000 partes de ácido 12-hidroxiestearico, 3,5 partes de titanato de tetraisopropilo y 60 partes de xileno se calientan a 200°C, en una atmósfera de nitrógeno. La reacción se vigila colectando el producto secundario agua. El producto resultante muestra un valor ácido de 34,2 (calculado en 33). Este producto reacción además, a 90°C. y bajo nitrógeno, con 82,3 partes de metacrilato de glicidilo, empleando 400 partes de metil etil cetona y 10 partes de trietilamina, para producir un segundo intermediario que tiene un valor ácido de 4,3 y un contenido de 93,4 en no volátiles. (La metil etil cetona se desprende al concluir la reacción.) Este segundo intermediario (321 partes) se polimeriza en condiciones



de radical libre con 225 partes de metacrilato de metilo en presencia de 500 partes de acetato de etilo, 1,5 partes de dodecil mercaptano y 3,0 partes de azobisisobutirónitrilo, como iniciador de radical libre. El estabilizador se obtiene en un rendimiento del 98 por ciento.

PREPARACION DEL ALKIDO MODIFICADOR

Se prepara un polímero de condensación alquídica de poliéster condensando 136 partes de pentaeritritol, 560 partes de ácido graso de aceite de ricino deshidratado, 135 partes de ácido dímico Azelaico 1110 y 168 partes de Empol 1014, que es un ácido dímico, en una fusión a 238°C., para producir una resina alquídica que tiene una funcionalidad reactiva de ácido carboxílico, un valor ácido de 41 y un peso molecular de 1500.

EJEMPLO 13

La Resina NAD-2 (87 partes de una suspensión de 50 N/V en alcohol mineral) se formula y mezcla hasta formar un triturado Hegman #6, con 30 partes de un alquido modificador y 120 partes de bióxido de titanio. En la fórmula no se utilizan secadores. De una manera semejante, la resina NAD-2A (94 partes de 50 N/V en alcohol mineral) se mezcla con 25 partes de un alquido modificador y con 115 partes de bióxido de titanio. En seguida, se incor-



poran varios pesos de hidróxido de sodio (solución en metanol al 25%), para formar las pinturas sólidas que se identifican en la Tabla IV como Experimentos La y LB. Las pinturas 1A y 1B, con resistencias de gel respectivas de 164 y 185, mostraron estabilidad dimensional, buenas características de aplicación y produjeron un revestimiento seco satisfactorio al aplicarse a un panel de prueba. Mediante la expresión "buenas características de aplicación" se implica que al extender la pintura a través del panel de prueba una película uniforme de la pintura se traslada al panel y que la labor necesaria para esta operación no es excesiva.

En una tercera pintura, la resina NAD-2 (94 partes de 50 N/V en alcohol mineral) se mezclan con 25 partes de un alkido modificador, 115 partes de bióxido de titanio, 0,5 partes de cobalto secador (12 por ciento de cobalto), 0,5 partes de manganeso secador (8 por ciento de metal), 4,0 partes de zirconio secador (12 por ciento de metal); los secadores se incorporan para el alkido modificador. En seguida, se incorporan 16,1 partes de hidróxido de sodio (solución al 25% en metanol), para formar la pintura sólida que se identifica en la Tabla IV como Experimento IC. Este producto mostró estabilidad dimensional, buenas características de aplicación y un secado excelente al aplicarse a un panel de prueba.



TABLA IV

Exp. No.	Resina	Partes de NaOH incorporadas	Porcentaje de la Neutralización, calculado en moles de ácido carboxílico	Resistencia de Gel (24 horas)*	
5	IA	NAD-2	15,8	175	164
	IB	NAD-2A	16,1	175	185
	IC	NAD-2A	16,1	175	183
10	IIA	NAD-1,	12,8	200	135
	IIB	NAD-1	12,8	200	195
	IIC	NAD-1	12,8	200	221
15	IIIA	NAD-2	11,2	200	240
	IIIB	NAD-2	14,0	250	190
	IVA	NAD-3	14,0	225	150
	IVB	NAD-3	16,2	225	200
20	VIA	NAD-2	15,3	175	160

* Promedio de tres lecturas.

EJEMPLO 14

La Resina NAD-1 (110 partes) se formulan y

25

26.12.75



mezclan, hasta un triturado Hegman #6, con 100 partes de bióxido de titanio, 0,015 partes de cobalto secador (12% de cobalto), 0,10 partes de zirconio secador (12% de zirconio) en tres formulaciones: A, B y C, que contienen 5, 10 y 15 partes de aceite resinoso alquídico (100% de sólidos, respectivamente. En seguida, se incorporan varios pesos de hidróxido de sodio como una solución al 25 por ciento por peso en alcohol metílico, para formar las pinturas sólidas que se identifican en la Tabla IV como Experimentos IIA, IIB y IIC. Las pinturas sólidas IIA y IIB, con resistencias de gel de 135 y 195, respectivamente, mostraron características de aplicación satisfactorias. La pintura sólida IIC exhibió características pobres de aplicación. Las tres pinturas sólidas mostraron estabilidad dimensional y produjeron un revestimiento seco satisfactorio al aplicarse a un panel de prueba.

EJEMPLO 15

La Resina NAD-2 (105 partes) se formuló y mezcló, a un triturado Hegman #6, con 100 partes de bióxido de titanio, 0,015 partes de cobalto secador (12% de cobalto), 0,10 partes de zirconio secador (12% de zirconio) y 10 partes de un aceite resinoso alquídico (al 100%). En seguida, se incorporaron varios pesos de hidróxido de sodio, como una solución al 25 por ciento por peso en alcohol metílico.



5 cohol metílico, para formar las pintas sólidas que se iden-
tifican en la Tabla IV como Experimentos IIIA y IIIB. La
pintura sólida IIIA, con una resistencia de gel de 240,
mostró características de aplicación inferiores (demasia-
do blanda, resistencia intensa), a diferencia de las bue-
nas características de la pintura sólida IIIB, que tenía
una resistencia de gel de 190. Aunque las pinturas exhi-
bieron estabilidad dimensional, el aspecto de la pelícu-
la resultó pobre debido a una coalescencia insatisfacto-
ria.

10

EJEMPLO 16

La Resina NAD-3 (101 partes) se formuló como
se indica en cuanto a la NAD-2 en el Ejemplo 13 anterior,
15 utilizando 10 partes de aceite resinoso en un caso, y subs-
tituyendo el aceite resinoso con 15 partes del alquido de
poliéster modificador en el segundo caso. Las pinturas
sólidas correspondientes, preparadas por la incorporación
de una solución al 25 por ciento por peso de hidróxido
20 de sodio en metanol se identifican en la Tabla IV como
pinturas sólidas IVA y IVB, respectivamente. Las pinturas
sólidas IVA y IVB, con resistencias de gel de 150 y 200,
mostraron estabilidad dimensional y características satis-
factorias de aplicación y de película.

25
26.12.75



EJEMPLO 17

Unos bloques de pintura de un tamaño aproximado de 10,16 x 15,24 cm, formados con las pinturas sólidas antes descritas, se almacenaron utilizando una envoltura delgada Saran (marca industrial de la Dow Chemical Company, durante un período de seis meses. La aplicación de estas pinturas a un panel de prueba, después del período de almacenamiento no mostró un deterioro detectable de las características de aplicación y de película. Adicionalmente, unas pinturas sólidas preparadas con las mismas resinas, pero que tenían valores ácidos comprendidos entre 25 y 60, produjeron características aceptables de pintura sólida. Las mejores propiedades de aplicación se obtuvieron cuando la resistencia del gel, medida por el penetrómetro Universal, varió entre 130 y 195 mm, aunque formulaciones con una resistencia de gel de 100 a 130 y de 195 a 200 produjeron pinturas sólidas efectivas con características un poco menos convenientes.

20

EJEMPLO 18

La Resina NAD-4 (94 partes de una suspensión al 50 de N/V en alcohol mineral) se formuló y mezcló, hasta un triturado Hegman #6, con 30 partes de un alquido modificador, 100 partes de bióxido de titanio, 15 partes de carbonato de calcio, 0,65 partes de cobalto secador

25

26.12.75



(12 por ciento de cobalto), 0,65 partes de manganeso secador (8 por ciento de metal) y 6,0 partes de zirconio secador (12 por ciento de zirconio). En seguida, se incorporó una solución de hidróxido de sodio al 25% en metanol, para formar la pintura sólida que se identifica en la Tabla IV como Experimento VIA. Esta pintura sólida tenía buenas características de aplicación, mostró estabilidad dimensional y produjo una película seca en un panel de prueba.

10

EJEMPLO 19

Se preparó una dispersión no acuosa sin utilizar un estabilizador. Se seleccionó un sistema monomérico, de modo que se expandiera parcialmente en el disolvente no polar, lo cual fue suficiente para mantener la estabilidad de la dispersión.

15

En este caso, 780 partes de acrilato de butilo, 100 partes de ácido metacrílico, 8 partes de dodecil mercaptano, 12 partes de azobisisobutironitrilo y 600 partes de alcohol mineral se introdujeron en un reactor. La carga se puso y se mantuvo a 80°C. durante 5 horas. La conversión fue del 97%, el valor ácido de la dispersión fue de 43,7. El valor ácido teórico es de 72, o sea, una cantidad determinada del ácido se oculta cuando se aplica este método de preparación.

20

25

26.12.75



5 Dos partes alícuotas, cada una formada por
180 partes (resina al 60 por ciento de N/V) se mezclaron
con 25,0 partes (200% de neutralización) y con 37,5 par-
tes (300% de neutralización) de hidróxido de sodio como
una solución al 25 por ciento en metanol. Ambos produc-
tos mostraron estabilidad dimensional; sin embargo, las
características de aplicación fueron pobres.

10 Este producto no es una resina NAD verdadera
y puede describirse mejor como una dispersión muy gruesa,
lo cual, sin embargo, señala la posibilidad de que haya
una estabilización interior mediante una selección juicio-
sa de los monómeros. Este sistema no es muy estable y
muchos de los sitios ionizables están ocultos.

15

EJEMPLO 20

PREPARACION DE UNA DISPERSION NO ACUOSA DE UNA RESINA NAD
NO AGLUTINANTE

20 Las resinas NAD del tipo no aglutinante (o
sea, sin sitios funcionales reactivos ni sitios de geli-
ficación) se preparan por la polimerización de incorpora-
ción de varios monómeros en presencia de no disolventes,
iniciadores de radical libre y estabilizadores, un ejem-
plo de las cuales se ofrece en la tabla que se ofrece en
seguida. Una pequeña porción de los monómeros se intro-
duce en la cuba de la polimerización junto con el no di-

25

26.12.75



solvente (alcohol mineral, etc.) y alrededor del 50 por ciento del estabilizador adecuado y la polimerización se inicia calentando a una temperatura de 75 a 80°C. Después de un lapso aproximado de 15 a 30 minutos, comienza la alimentación de los monómeros restantes, de los estabilizadores, etc., y continúa durante un lapso de 3 a 4 horas. En seguida, la tanda, que se mantiene a la temperatura de reacción por una hora más, se enfría para producir una dispersión lechosa de baja viscosidad (100-200 cps) y un contenido en no volátiles del 46 por ciento por peso.

	<u>Material</u>	<u>Carga</u>	<u>Alimentación</u>
	Acrilato de etilo	46	253
	metacrilato de metilo	9	64
15	alcohol mineral inodoro ^a	300	76
	alcohol mineral ^b	40	10
	estabilizador (38%)	37,5	37,5
	azobis isobutironitrilo	1,5	4,0

- 20 a) Escala de ebullición de 174 a 210°C.
b) Escala de ebullición de 149 a 204°C.

EJEMPLO 21

Aunque una gran variedad de los Estabilizadores NAD, del tipo que se representa en los Ejemplos 13 a

25
26.12.75

16 ENE 1977

Resina NAD no aglutinante que se muestran en el Ejemplo 20, se preparó polimerizando una mezcla de 295 partes de trimetilol propano, 690 partes de ácido graso de aceite de ricino deshidratado, 340 partes del dímero Azelaic (Azelaic 1110) y 423 partes de Empol 1014, a una temperatura de 250°C., a un valor ácido de 42. La resina resultante muestra una viscosidad Gardner-Holt de Z₂.

EJEMPLO 23

10 'Se prepararon pinturas sólidas a partir de la Resina J, utilizando las siguientes formulaciones:

	<u>Materiales</u>	<u>Partes</u>	
		<u>1</u>	<u>2</u>
	Experimento No.		
	Resina NAD No-Aglutinante	100	100
15	Resina J Aglutinada por Iones	25	30
	AC 100	5	--
	Rheox 1	1	1,2
	Bióxido de titanio	100	100
	Min-U-Sil 10	10	10
20	Celite 499	10	10
	Cobalto secador (12,0% de metal)	0,65	0,70
	Manganeso secador (9,0% de metal)	0,25	0,3
	Zirconio secador (12,0% de metal)	2,5	3,0
	Metanol	2,0	1,0
25	Hidróxido de sodio-metanol (24 por ciento de hidróxido de sodio)	6,0	7,0

26.12.75

16 ENE 1971

<u>Materiales</u>	<u>Partes</u>	
Experimento No.	<u>1</u>	<u>2</u>
% de neutralización	195	195
Resistencia de gel (mm)	160	150

5

Los materiales se incorporan en el orden que se describe, excepto que la mitad de la cantidad de NAD (50 partes) se mantiene fuera, hasta que se obtiene la trituration (o sea, hasta que se incorporan todos los pigmentos). La trituration es Hegman de 5 1/2. Después de que se incorpora el NAD restante y la tanda se enfría, se agregan los secadores. Se deja que los secadores maduren durante media hora, antes de agregar el hidróxido de sodio y el metanol, agitando a presión reducida en un aparato de vacío Cowles, para formar una pintura sólida. Esta manera de incorporar hace que disminuyan las oportunidades de atrapar aire en la pintura sólida 'final'.

10

15

20

Ambas pinturas mostraron estabilidad dimensional. Al frotarse (a mano) sobre un substrato, la pintura se trasladó al substrato formando una película. Ambas películas mostraron secarse durante la noche.

25

Las pinturas sólidas que se elaboran combinando las resinas NAD No-Aglutinantes con menores cantidades de resinas aglutinadas por iones, del tipo IA, que se representa en los Ejemplos 1 a 12 y 22, se destinan

26.12.75



particularmente al sector de ventas comerciales (consumidores) de la industria de revestimientos, así como a aplicaciones de revestimientos comerciales, por ejemplo, para revestimientos de mantenimiento y revestimientos en espiral. La ventaja particular de dicha combinación e intercombinación de las resinas aglutinadas por iones y de las resinas NAD (tanto aglutinantes, como de tipos aglutinantes) consiste en que se conserva la estabilidad dimensional con menos sitios de aglutinación, en tanto que las características de aplicación y de película mejoran de modo considerable.

EJEMPLO 24

El cambio en la proporción de las resinas NAD no aglutinantes, que se muestran en el Ejemplo 23, de 75 a 200 partes de resina NAD por 25 partes de resina aglutinada por iones, produce pinturas sólidas dimensionalmente estables e igualmente satisfactorias.

Los Ejemplos anteriores ilustran la mejor forma de llevar a la práctica el presente invento, y no deben interpretarse como que lo limitan.

Esta solicitud que corresponde a las presentadas en Estados Unidos de América, el día 20 de Diciembre de 1974, bajo el N° 534.826 y el día 20 de Diciembre de 1974, bajo el N° 534.827, se acoge a los beneficios

26.12.75



16 ENE 1976

del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

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

15

1ª.- Un procedimiento para preparar una pintura sólida que tiene estabilidad dimensional, basada en la unión de iones, y una resistencia de gel de 100 a 200 milímetros de penetración, que se caracteriza por: a) disolver o suspender una resina polimérica curable para formar una composición polimérica seleccionada de: 1) una solución de una resina polimérica curable que tiene un peso molecular que varía de 1.000 a 7.000, y suficientes grupos funcionales ácidos reactivos seleccionados de los grupos carboxílico, sulfónico y fosfónico, para preparar

20

me 25
26.12.75



un número ácido de 20 a 80, la resina se disuelve en un disolvente no polar, para proporcionar una solución del 25 al 90 por ciento por peso; 2) una dispersión no acuosa estabilizada de un polímero que tiene un peso molecular comprendido entre 25.000 y 1,000.000, y suficientes grupos funcionales ácidos reactivos, seleccionados del grupo que consta de los grupos carboxílico, sulfónico y fosfónico, para suministrar un número ácido de 25 a 60, el polímero se dispersa como una suspensión del 25 al 90 por ciento por peso en un no disolvente no polar; 3) una mezcla de una resina NAD no aglutinante, que comprende una dispersión estabilizada de un polímero que tiene un peso molecular que varía de 25.000 a 1,000.000, dispersa como una suspensión del 25 al 90 por ciento por peso en un no disolvente no polar, la resina no tiene sitios de grupos funcionales reactivos, con una solución de una resina de iones aglutinantes como la que se describe en el párrafo (1), la proporción entre la resina NAD no aglutinante y la aglutinación de iones es de 2:1 a 8:1, o sus mezclas, en una proporción que depara suficientes grupos funcionales ácidos reactivos, necesarios para la estabilidad dimensional indicada, cuando se entrecruza mediante agentes iónicos de entrecruzamiento; b) mezclar pigmentos, rellenos, colorantes y del 0,5 al 5 por ciento por peso de un secador consistente en una sal metáli-

mge 25
26.12.75



ca ácida orgánica en la solución de la resina; c) incorporar, con agitación vigorosa, una solución del 20 al 30 por ciento por peso, o una suspensión, de un hidróxido metálico en un alcohol alifático C_{1-8} que contiene de 100 a 600 por ciento de moles de la cantidad de hidróxido metálico que se requiere para neutralizar el grupo ácido reactivo de la resina.

2^a Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1^a, caracterizado en que la resina que se describe en el párrafo (a) de la cláusula 1 es un homopolímero o un copolímero seleccionado de una resina alquídica, poliéster, poliéster insaturado, poliolefina, poliestireno, cloruro de polivinilo, polimetacrilato, poliácrilato, o sus mezclas, en el cual, el grupo ácido reactivo es un grupo de ácido carboxílico.

3^a. Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 2^a, caracterizado en que una resina alquídica de poliéster, que tiene un peso molecular de 1500 a 3500 y un número ácido de 38 a 48, reacciona con 210 a 250 por ciento de moles de hidróxido de sodio, como una solución al 25 por ciento por peso por mol del grupo de ácido carboxílico.

4^a. Un procedimiento como el que se describe en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el agente de entrecruzamiento es un

ME 25
26.12.75



5 hidróxido metálico seleccionado de los hidróxidos de sodio, potasio, litio, bario, calcio, manganeso y magnesio, el disolvente polar se selecciona del grupo que consta de un alcohol alifático C₁₋₈, formamida y agua, y el grupo funcional es un grupo de ácido carboxílico.

5^a. Un procedimiento como el que se describe en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el disolvente polar es metanol, y el agente de entrecruzamiento es hidróxido de sodio.

10 6^a. Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1^a, caracterizado en que la resina que se disuelve en un disolvente no polar es una resina de poliéster que tiene un peso molecular de 1500 a 3500 y un número ácido de 38 a 48, y se disuelve en un alcohol mineral, y el agente ionizante de entrecruzamiento es hidróxido de sodio que se encuentra presente en un exceso de 220 a 280 por ciento de moles basándose en el grupo ácido funcional.

15 7^a. Un procedimiento como el que se describe en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque tiene de 1 a 3 por ciento por peso de un secador consistente en una sal metálica ácida orgánica, seleccionándose el metal del grupo que consta de cobalto, zinc, magnesio, aluminio, manganeso y zirconio.

ME 25

26.12.75

8^a. Un procedimiento como el que se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracteriza-

16



5 do en que la composición polimérica contiene una dispersión no acuosa de una resina que tiene un peso molecular de 100.000 a 300.000 y un número ácido de 30 a 40, y suspende en un alcohol mineral, y el hidróxido de sodio se encuentra presente a razón de 120 a 280 por ciento de moles.

10 9ª. Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 8ª, caracterizado en que la dispersión no acuosa se forma a partir de una resina de ter polímero de acetato de vinilo, acrilato de etilo y ácido metacrílico, que tiene un peso molecular de 100.000 a 300.000 y un número ácido de 25 a 80, y reacciona con 210 a 250 por ciento de moles de hidróxido de sodio, como una solución al 25 por ciento por peso en metanol.

15 10ª. Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1ª, caracterizado en que la resina se dispersa en un no disolvente no polar, a un contenido de 30 a 60 por ciento por peso, en presencia de un estabilizador, la resina tiene un peso molecular de 25.000 a 1,000.000 y suficiente funcionalidad ácida reactiva pendiente o terminal, seleccionada de los grupos carboxílico, sulfónico y fosfónico, para producir un valor ácido comprendido entre 25 y 60.

20 11ª. Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 10, caracterizado en que la resi-

ME 25
26.12.75

16 ENE 1976

5 na es un homopolímero o un copolímero seleccionado del grupo que consta de poliéster, poliéster insaturado, cloruro de polivinilo, polimetacrilato, poliácrlato, o sus mezclas, en el cual, el grupo ácido reactivo es un grupo de ácido carboxílico presente en cantidades de 1 a 4 por 2.000 unidades de peso molecular.

10 12ª. Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1ª, caracterizado en que la composición de resina que se describe en el párrafo (c) de la cláusula 1 contiene una dispersión no acuosa y no aglutinante con una solución de resina de iones aglutinantes, en la proporción de 2:1 a 4:1.

15 13ª. UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA PINTURA SOLIDA.

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

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

Madrid,

P.A.

16 ENE. 1976

Alberto de Elizasoain
Per Poder

20

ME 25

26.12.75

J.E.P.