



19 ES	11 21	NUMERO 450.387	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 2 Agosto 1.976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO P 25 35 373.5	8 Agosto 1.975	REPUBLICA FEDERAL ALEMANA.

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

64 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE PINTURAS A BASE DE DISPERSIONES ACUOSAS DE PLASTICOS".
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

71 SOLICITANTE (S) HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT.
---------------------------------------------------

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 6230 Frankfurt/Main 80 -- REPUBLICA FEDERAL ALEMANA.
-----------------------------------------------------------------------------------

72 INVENTOR (ES) 1) Dr. Helmut Braun      3) Dr. Werner Stelsel 2) Dr. Helmut Rinno      1) a 3), de nacionalidad alemana.
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

73 TITULAR (ES) El mismo solicitante.
------------------------------------------

74 REPRESENTANTE D. PABLO AGUDO OBREGON
--------------------------------------------



"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE PINTURAS A BASE DE DISPERSIONES  
ACUOSAS DE PLASTICOS"

Memoria Descriptiva

El problema de la adherencia en húmedo de pinturas a base de dispersiones sobre bases lisas no absorbentes, ha venido limitando durante largo tiempo el empleo de determinadas pinturas a base de dispersiones. Pinturas a base de dispersiones poco pigmentadas, y entre éstas a su vez las que se secan formando películas brillantes o mates como la seda, se adhieren mal sobre bases lisas no absorbentes, cuando las pinturas se vuelven a humedecer después de secas. Especialmente mala es la adherencia en húmedo de pinturas recién aplicadas, que todavía no se han envejecido.

Pinturas a base de dispersiones poco pigmentadas se suelen elegir cuando los recubrimientos correspondientes deban ser lavables. Debido al alto contenido de aglomerante de estas pinturas, se forma una película cerrada, que puede ser lavable. Igualmente tienen las pinturas a base de dispersiones brillantes o seda mate una concentración volumétrica de pigmentos de menos de 40 % y, por lo general, de aproximadamente 10 a 25 %. Contienen a la vez, a efectos de mejora del brillo, de la igualdad y del tiempo en bote abierto, así como en calidad de



20 agente consolidador de la película, disolventes orgánicos en  
cantidades considerables, por ejemplo, de entre 3 y 20 %. El  
brillo, la igualación y el tiempo en bote abierto, se ven in-  
fluidos, por ejemplo, por alcoholes polivalentes miscibles con  
25 agua, con hasta 6 átomos de carbono, en especial etilen y pró-  
pilenglicol, o sus ésteres monometílico o butílico. Para mejo-  
rar la consolidación de la película se emplean disolventes li-  
mitadamente hidrosolubles, tales como los ésteres monoglicóli-  
cos de ácidos carboxílicos y, en especial, ésteres de ácidos  
carboxílicos con ésteres monoalcohólicos de glicoles u oligogli-  
30 coles. El butildiglicolacetato es uno de los representados más  
propagados de este grupo. La combinación de baja pigmentación  
y contenido más alto de disolvente repercute de manera especial-  
mente negativa en la adherencia en húmedo de los recubrimien-  
tos con pinturas a base de dispersiones.

35 Una adherencia en húmedo defectuosa origina que las  
pinturas concebidas en sí como lavables, no posean ya esta pro-  
piedad al ser aplicadas sobre bases lisas no absorbentes, por  
ejemplo, sobre recubrimientos con resinas alcohólicas o con pin-  
turas al óleo. En habitaciones húmedas, tales como cocinas o  
40 cuartos de baño, y en algunas navas industriales, en donde ha-  
ya que contarse con la formación de agua de condensación, pue-  
de el nuevo recubrimiento con pintura soltarse del fondo si no  
se cuida de que exista una suficiente adherencia en húmedo. Fi-  
nalmente dificulta una defectuosa adherencia en húmedo el tra-



45           bajo de recubrimiento. Así, por ejemplo, si el zócalo y la mi-  
tad superior de la pared, o bien la pared y el techo se pintan  
de color distinto, puede ocurrir que el recubrimiento primero  
con pintura se ensucie de otro color como consecuencia de no  
conducirse el pincel correctamente. Fundamentalmente se pueden  
50           eliminar estos ensuciamientos con ayuda de un trapo o una es-  
ponja húmedos. Ahora bien, si la adherencia en húmedo es defec-  
tuosa, se deteriora con ello fácilmente el primer recubrimien-  
to, o incluso desaparece totalmente.

                  Por estos motivos no han faltado ensayos encaminados  
55           a modificar dispersiones de plásticos de tal modo, que las pin-  
turas obtenidas a base de ellas presenten la deseada adheren-  
cia en húmedo.

                  Han sido propuestos en calidad de monómeros para la  
polimerización en emulsión con el fin de mejorar la adherencia  
60           en húmedo de las pinturas a base de dispersiones sobre bases  
no absorbentes numerosos monómeros que llevan especiales grupos  
funcionales (por ejemplo determinadas cicloureidas, oxazolidi-  
nas, azometinas o aziridinas).

                  También ha sido propuesto para mejorar la adherencia  
65           en húmedo, el incorporar a las cadenas de polimerizados obteni-  
dos por polimerización en emulsión grupos amino empleando en  
la polimerización en emulsión entre otros comonómeros con gru-  
pos reactivos especiales tales como grupos oxirano o grupos con  
átomos de halógeno que puedan ser sustituidos de forma nucleó-



70 fila e incorporando solo después de efectuarse la polimeriza -  
ción los grupos amino en la molécula del polímero por reacción  
con amoniaco o con aminas.

Pinturas a base de dispersiones que contienen como  
aglomerante polímeros que llevan tales grupos amino, tienen no  
75 obstante la tendencia frecuentemente a amarillear. Además a me  
nudo se halla mejorada la adherencia en húmedo tan solo en pe  
queña medida. Es verdad que muchas de estas pinturas se adhie  
ren suficientemente sobre base lisa no absorbente cuando están  
80 poco pigmentadas, pero en cambio si se agregan disolventes or  
gánicos a dichas pinturas, ya desde luego no poseen los recu  
brimientos a base de ellas ninguna adherencia en húmedo más.

Por la solicitud de patente alemana publicada nº  
1.495.706 se conocen dispersiones de plásticos, cuya parte de  
polimerizado contiene monómeros que contienen grupos "ceto", a  
85 través de los que es posible una reticulación con, por ejemplo,  
bis-hidrazidas de ácidos dicarboxílicos. Estas dispersiones se  
emplean, por ejemplo, en el campo de la mejora de productos  
textiles para la elaboración de aprestos a prueba de limpiezas,  
o bien en la técnica de recubrimientos para la elaboración de  
90 pinturas resistentes a los disolventes.

Se ha descubierto ahora que se obtienen pinturas po  
co pigmentadas, con contenido de disolventes y de alta adheren  
cia en húmedo, si como aglomerantes se emplean dispersiones de  
plásticos, obtenidas mediante polimerización de monómeros no





120 30 %, con preferencia entre 10 y 20 %.

Disolventes orgánicos en el sentido del invento son glicoles y sus derivados, tales como, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexilenglicol, oligoglicoles como el di o triglicol, ésteres glicólicos y respectivamente oligoglicólicos, tales como el metílico, el etílico, el propílico o butílico, mono, di o triglicólicos, los ésteres mono, di o triglicólicos, tales como el mono, di o tri-glicol-acetato, propionato o-butirato, así como semiésteres de semiésteres oligoglicólicos o glicólicos, tales como, por ejemplo, los metil, etil, propil o butil mono, di, o triglicol-acetato-propionato o-butirato. También mezclas de tales sustancias han de ser consideradas disolventes orgánicos en el sentido del invento. Los disolventes orgánicos se agregan a la pintura en cantidades de 3 a 20 % en peso, con preferencia de 5 a 15 % en peso, con relación al peso total de la pintura.

135 Las dispersiones acuosas de plásticos poseen contenidos de sólidos de entre 20 y 70 %, con preferencia de entre 40 y 60 %. Por lo demás, las dispersiones acuosas de plásticos se elaboran de la manera usual, por procedimientos conocidos del perito en la materia.

140 La elección de los demás monómeros no es crítica. Pueden ser considerados todos los monómeros empleados corrientemente en dispersiones de plásticos, que de manera conveniente puedan combinarse entre sí de manera correspondiente a las



145 exigencias de la práctica. Son apropiados, por ejemplo, los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos orgánicos, cuyo esqueleto de carbono contiene 1 a 30, con preferencia 1 a 20 átomos de carbono, tales como el acetato de vinilo, el propionato de vinilo, el éster vinílico del ácido isononánico y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos camificados con hasta 20 átomos de carbono; ésteres de los ácidos acrílico o metacrílico con 1 a 30, preferentemente con 1 a 20 átomos de carbono en el radical alcohol, tales como el etilacrilato, el isopropilacrilato, el butilacrilato, el 2-etilhexilacrilato, el metilmetacrilato, el butilmetacrilato; hidrocarburos aromáticos y alifáticos no  $\alpha$ - $\beta$ -saturados, tales como etileno, propileno, estireno o viniltolueno; halogenúros vinílicos como el cloruro de vinilo; nitrilos no saturados, tales como el acrilonitrilo; diésteres del ácido maléico o del ácido fumárico, tales como el dibutilmaleinato o el dibutilfumarato; ácidos carboxílicos no  $\alpha$ - $\beta$ -saturados, tales como el acrílico, el metacrílico o el crotonico, así como sus derivados, tales como la acrilamida o la metacrilamida.

165 En la elección de los monómeros adecuados o de las combinaciones de monómeros hay que tener en cuenta los puntos de vista generalmente reconocidos para la elaboración de dispersiones de pinturas. Así, por ejemplo, hay que cuidar en particular que se produzcan polímeros que, en las condiciones de secado previstas para la pintura, formen una película, debiendo



- 170 efectuarse la elección de los monómeros para la obtención de copolimerizados de tal modo que, conforme a la situación de los parámetros de la polimerización, deba esperarse la formación de copolímeros con monómeros que contengan grupos "ceto". A continuación se indican algunas combinaciones apropiadas de números:
- 175 Etilacrilato/metilmetacrilato/ácido acrílico o metacrílico/éster alílico del ácido acetilacético;
- Isopropilacrilato/metilmetacrilato/ácido acrílico o metacrílico/éster alílico del ácido acetilacético;
- 180 butilacrilato/metilmetacrilato/ácido acrílico o metacrílico/éster alílico del ácido acetilacético
- isobutilacrilato/metilmetacrilato/ácido acrílico o metacrílico/éster alílico del ácido acetilacético;
- 2-etilhexilacrilato/metilmetacrilato/ácido acrílico o metacrílico/éster alílico del ácido acetilacético
- 185 etilacrilato/estireno/metilmetacrilato/ácido acrílico o metacrílico/éster alílico del ácido acetilacético;
- butilacrilato/estireno/metilmetacrilato/ácido acrílico o metacrílico/éster alílico del ácido acetilacético;
- 190 2-etilhexilacrilato/estireno/ácido acrílico o metacrílico/éster alílico del ácido acetilacético;
- vinilacetato/butilacrilato/éster alílico del ácido acetilacético;
- vinilacetato/dibutilmaleinato/éster alílico del ácido acetil-



- 195           acético;  
vinilacetato/dibutilfumarato/éster alílico del ácido acetilacé-  
tico;  
vinilacetato/éster vinílico del ácido isononánico/éster alíli-  
co del ácido acetilacético;
- 200           vinilacetato/éster vinílico del ácido 2-etilhexánico/éster alí-  
lico del ácido acetilacético;  
vinilacetato/éster vinílico del ácido versático-10/éster alíli-  
co del ácido acetilacético;  
vinilacetato/etileno/éster alílico del ácido acetilacético; vi-
- 205           nilacetato/etileno/cloruro de vinilo/éster alílico del ácido  
acetilacético.

Las dispersiones de plásticos son sistemas en extre-  
mo complejos. La elaboración de dispersiones aptas para los fi-  
nes del invento, presupone la aplicación de las experiencias  
existentes en el campo de la polimerización en emulsión, inclu-  
so las no descritas aquí en particular. El menoscabo de las  
reglas conocidas por el técnico de la polimerización en emul-  
sión puede menoscabar por lo tanto propiedades importantes, por  
ejemplo, la resistencia al agua. Las dispersiones no deben por  
consiguiente sobrepasar sustancialmente las cantidades emplea-  
das usualmente con relación al contenido de polimerizado, a sa-  
ber, de hasta 3 %, con preferencia de hasta 2 % de emulgentes  
iónicos, y respectivamente de hasta 6 %, con preferencia de  
hasta 4 % de emulgentes no iónicos.



220                    Como emulgentes no iónicos se emplean, por ejemplo, poliésteres alcoholglicólicos, tales como los productos de la estoxilación de alcohol laurílico, oleílico o estearílico, o de mezclas de, como el alcohol de copra; poliésteres alcoholfenol-  
225                    glicólicos como los productos de la estoxilación de octil o nonil-fenol, diisopropil-fenol, trisopropil-fenol, o de di o tri-terc.-butilfenol; o bien productos de la estoxilación de polióxido de propileno.

                      Como emulgentes ionógenos hay que considerar en primer lugar los emulgentes aniónicos. Se puede tratar a este res-  
230                    pecto de las sales alcalinas o amónicas de sulfonatos, sulfatos, fosfatos o fosfonatos alcohólicos, arílicos o alcohol-arílicos, o compuestos con otros grupos extremos aniónicos, pudiendo encontrarse también unidades oligo d de polióxido de etileno entre el radical hidrocarburo y el grupo aniónico.

235                    Ejemplos típicos son el sulfato de sodio laurilo, el sulfato de éter sodio octilfenolglicólico, el sulfonato de sodio dodecibenceno; el diglicolsulfato de sodio laurilo, el penta u octaglicolsulfato amónico-tri-terc.-butilfenólico.

240                    Como coloides protectores se emplean eventualmente sustancias naturales, tales como goma arábica, alginatos, almidón, o bien sustancias naturales modificadas, tales como metil-etil, hidroxialcohol o carboximetilcelulosa, o también sustancias sintéticas como polialcohol vinílico, polipierolidona vinílica o mezclas de tales sustancias. Con preferencia se pue -



245 den emplear derivados de celulosa modificados y coloides protectores sintéticos.

Para iniciar y proseguir la polimerización se emplean formadores de radicales solubles en aceite y/o con preferencia hidrosolubles o sistemas Redox. Son apropiados, por ejemplo, el peróxido de hidrógeno, el disulfato de peróxido potásico o amónico, el dibenzoil peróxido, el laurilperóxido, el tributilperóxido terciario, el bis-azodiisobutironitrilo, por sí solos o junto con componentes reductores, por ejemplo, bisulfito sódico, rongalita, glucosa, ácido ascórbico y otros compuestos de acción reductora.

Para la obtención de las pinturas a base de dispersiones conforme al invento, con alta adherencia en húmedo, se mezclan las dispersiones con suspensiones de pigmentos. Tales suspensiones de pigmentos, llamadas también masas de pigmentos o pastas de pigmentos, que son apropiadas para su empleo en pinturas a base de dispersiones poco pigmentadas y, en especial, en pinturas brillantes, consisten, por ejemplo, en dióxido de titanio, disperso uniformemente en agua. Por lo general contienen coloides protectores tales como derivados de la celulosa, por ejemplo, hidroxietilcelulosa, y dispersantes, por ejemplo, sales de los ácidos acrílico o metacrílico, o polifosfato sódico. Componentes usuales de la suspensión de pigmentos son asimismo agentes de conservación antimicrobianos, agentes antiespumantes, estabilizadores del pH y cargas. Fig-



270           mentos de dióxido de titanio especialmente apropiados son el  
          rutilo y la anatasa. Para pinturas brillantes es importante que  
          el diámetro medio de la partícula del pigmento se encuentre en  
          las proximidades del límite inferior de la longitud de las on-  
          das luminosas, o sea, de aproximadamente 0,4 a 0,2  $\mu$ . Para la  
275           elaboración de pinturas mate poco pigmentadas pueden emplearse  
          a la vez, por ejemplo, pigmentos de silicatos especiales, ri-  
          cos en superficie. Las pinturas mate ricas en aglomerante pro-  
          porcionan recubrimientos que se limpian bien. La pasta de pig-  
          mentos puede contener naturalmente también pigmentos de color,  
280           pero el tono de color se puede ajustar también mediante matiza-  
          do de la pintura a base de dispersiones, confeccionada con pig-  
          mento blanco.

          La suspensión de pigmentos se puede obtener por los  
          métodos conocidos, por ejemplo, dispersando el pigmento en el  
285           mecanismo disolvente, o en molinos de bolas o de chorro de arg-  
          na, o bien con ayuda de mezcladores de rodillos. Para su em-  
          pleo en pinturas brillantes, la suspensión de pigmentos no de-  
          be contener cantidades sustanciales de aglomeraciones de pig-  
          mentos, puesto que éstos menoscaban el brillo.

290           Bien sea a la dispersión, o bien también a la pintu-  
          ra lista a base de ella, se pueden agregar sustancias auxilia-  
          res, por ejemplo, plastificantes, humectantes, sustancias "tam-  
          pón", espesadores, agentes de tixotropía, antioxidantes, resi-  
          nas alcídicas y aceites secantes. Plastificantes no son a este



295 respecto los disolventes citados al principio como agentes con-  
solidadores de la película, de acción tan solo temporal, sino  
compuestos como el dibutilftalato, que rebajan la temperatura  
de formación de la película, y que permanecen durante bastante  
tiempo en el polimerizado.

300 Los ejemplos descritos a continuación servirán para  
explicar el invento.

Ejemplo 1:

En un matraz de tres cuellos de 2 litros de capaci-  
dad, situado en un baño de calefacción y dotado de agitador,  
305 condensador de reflujo, embudo cuentagotas y termómetro, se  
caldea, agitando, un baño de dispersión a base de

603 partes en peso de agua

18 partes en peso de polialcohol vinílico con un gra-  
do de hidrólisis de 88 % en moles, y una  
310 viscosidad de 18 cP de la solución acuosa  
al 4 % y a 20° C

0,9 partes en peso de vinilsulfonato sódico

6 partes en peso de dodecibencenosulfonato sódico

0,72 partes en peso de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

315 1,67 partes en peso de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

1,5 partes en peso de peroxidisulfato amónico, y

60 partes en peso de vinilacetato,

con lo que se pone en marcha la polimerización. Cuando la tem-  
peratura ha subido a 70° C, se comienza a agregar dosificada -



320            mente una mezcla de 540 partes en peso de vinilacetato y 28 partes en peso de éster alílico del ácido acetilacético. El tiempo para la adición dosificada asciende a unas 3 horas.

              Después de terminada la adición del monómero, se sigue caldeando todavía durante 2 horas a la temperatura de polimerización (70°C), agitando constantemente, y a continuación se enfría la carga.

325

Ejemplo 2:

              Se procede exactamente de la misma manera que ha sido descrita en el ejemplo 1, si bien no se agrega éster alílico del ácido acetilacético.

330

Ejemplo 3:

              En un conjunto de aparatos como el descrito en el ejemplo 1 se caldea a 70° C un baño de dispersión consistente en

335

607 partes en peso de agua

18 partes en peso de poliéster oleilglicólico con aproximadamente 25 unidades de óxido de etileno

340

0,2 partes en peso de dodecibencenosulfonato sódico

12 partes en peso de hidroxietilcelulosa con un grado medio de polimerización de aproximadamente 400 (peso molecular; aproximadamente 100.000)



- 345                   1,5 partes en peso de acetato sódico  
                      2,5 partes en peso de peroxidisulfato amónico, y  
350                   60 partes en peso de una mezcla de monómeros toma  
                          da de una mezcla de  
                          450 partes en peso de vinilacetato  
355                   150 partes en peso de éster vinílico del  
                          ácido isononánico, y  
                          12 partes en peso de éster alílico del  
                          ácido acetilacético,  
y a esta temperatura se agrega dosificadamente en el transcur-  
360                   so de 3 horas el resto de la mezcla de monómeros (552 partes en  
                          peso). Después de efectuada la adición, se incorporan 0,5 partes  
                          en peso de peroxidisulfato amónico en 15 partes en peso de agua,  
                          y se sigue caldeando otras 2 horas. El contenido de sólido es  
                          de aproximadamente 50 %.
- 365                   Ejemplo 4:  
                          Se procede exactamente de la misma manera que ha si-  
                          do descrita en el ejemplo 3, si bien no se agrega éster alíli-  
                          co del ácido acetilacético.
- Ejemplo 5:  
370                   En un conjunto de aparatos como el descrito en el ejem-  
                          plo 1, se caldea a 70° C un baño de dispersión consistente en  
                          618 partes en peso de agua  
                          18 partes en peso de poliéster nonilfenolglucólico  
                          con aproximadamente 30 unidades de óxi-  
                          do de etileno





con aproximadamente 30 unidades de óxi-  
do de etileno

400 12 partes en peso de polialcohol vinílico con un  
grado de hidrólisis de 88 % en peso, y  
una viscosidad de 18 cP de la solución  
acuosa al 4 % y a 20<sup>o</sup> C

0,9 partes en peso de vinilsulfonato sódico

1,5 partes en peso de acetato sódico

405 2,5 partes en peso de peroxidisulfato amónico

48 partes en peso de vinilacetato

12 partes en peso de éster vinílico del ácido ver-  
satic-10

1,2 partes en peso de éster alílico del ácido ace-  
tilacético,

410 y a esta temperatura se agrega dosificadamente en el transcur-  
so de 3 horas una mezcla de 432 partes en peso de vinilacetato,  
108 partes en peso de éster vinílico del ácido versatic-10 y  
18 partes en peso de éster alílico del ácido acetilacético. Ter-  
minada la adición, se incorporan 0,5 partes en peso de peroxi-  
disulfato amónico en 15 partes en peso de agua, y se sigue cal-  
deando durante otras 2 horas. El contenido de sólido es de  
415 aproximadamente 50%.

Ejemplo 8:

420 Se procede exactamente de la misma manera que ha si-  
do descrita en el ejemplo 7, si bien no se agrega éster alíli-



co del ácido acetilacético.

Ejemplo 9:

Se prepara por lo pronto una emulsión de monómeros de la composición siguiente:

- 425                   308 partes en peso de agua
- 6 partes en peso de sulfato de amonio-tri-ter.-po  
                                          liéter butilfenolglucólico con aproxima-  
                                          damente 8 unidades de óxido de etileno
- 12 partes en peso de ácido metacrílico
- 430                   6 partes en peso de ácido acrílico
- 300 partes en peso de 2-etilhexilacrilato
- 300 partes en peso de metilmetacrilato, y
- 12 partes en peso de éster alílico del ácido ace -  
                                          tilacético

435                   se agitan con un agitador rápido, hasta que resulta una emul -  
                                          sión estable.

En un conjunto de aparatos como el descrito en el ejemplo 1 se caldea a 81° C una mezcla de

- 306 partes en peso de agua
- 440                   3 partes en peso de sulfato de amonio-tri-terc.-  
                                          poliéter butilfenolglucólico con unas 8  
                                          unidades de óxido de etileno y
- 60 partes en peso de la emulsión de monómeros,  
                                          y se incorporan 0,45 partes en peso de peroxidisulfato amóni -  
445                   co en 15 partes en peso de agua. A continuación se comienza con



la adición dosificada del resto de la emulsión de monómeros, y se finaliza la polimerización. El tiempo total para la adición asciende a 2 horas, y la temperatura de polimerización y la temperatura durante el tiempo de postcalefacción oscilan entre  
450 81 y 83° C. Una vez finalizada la dosificación de los monómeros, se incorporan 0,15 partes en peso de peroxidisulfato amónico en 5 partes en peso de agua, se sigue caldeando durante otros 60 minutos, y después se deja enfriar. El contenido de sólido asciende a aproximadamente 50 %.

455 Ejemplo 10:

Se procede exactamente de la misma manera que ha sido descrita en el ejemplo 9, si bien no se agrega éster alílico del ácido acetilacético.

Ejemplo 11:

460 Se prepara por lo pronto una emulsión de monómeros de la composición siguiente:

310 partes en peso de agua

6 partes en peso de la sal sódica de sulfato de alcohol laurílico-éster diglicólico

465 12 partes en peso de ácido metacrílico

6 partes en peso de ácido acrílico

300 partes en peso de butilacrilato

300 partes en peso de estireno, y

470 18 partes en peso de éster alílico del ácido acetilacético,



se agitan con un agitador rápido, hasta que resulta una emulsión estable.

En un conjunto de aparatos como el descrito en el ejemplo 1 se caldea a 81° C una mezcla a base de

475

303 partes en peso de agua

3 partes en peso de la sal sódica de sulfato de alcohol laurílico-éter diglicólico, y

62 partes en peso de la emulsión de monómeros,

480

mezclándose con una solución de 0,45 partes en peso de peroxidisulfato amónico en 15 partes en peso de agua. A continuación se da comienzo con la adición dosificada del resto de la emulsión de monómeros, y se finaliza la polimerización. El tiempo total para la adición dosificada asciende a 2 horas, y la temperatura de polimerización y la temperatura durante el tiempo de postcalefacción oscilan entre 81 y 83° C. Después de terminada la dosificación de los monómeros se incorporan 0,15 partes en peso de peroxidisulfato amónico en 5 partes en peso de agua, se sigue caldeando durante otros 60 minutos, y después se deja enfriar. El contenido de sólido asciende a aproximadamente 50 %.

485

490

Ejemplo 12:

Se procede exactamente de la misma manera que ha sido descrita en el ejemplo 11, si bien no se agrega éster alílico del ácido acetilacético.

495

Para el ensayo de la adherencia en húmedo se elabora



ron pinturas brillantes conforme a la receta siguiente:

	1. Agua	41,0 partes en peso
	Solución acuosa al 3% de <sup>R</sup> Tylose H 20	15,6 partes en peso
	<sup>R</sup> Calgon N (sólido)	0,4 partes en peso
500	Dispersante PA 30	3,0 partes en peso
	Amoniaco al 25 %	1,0 partes en peso
	Agente de conservación	2,0 partes en peso
	Agente antisapumante	3,0 partes en peso
505	Dióxido de titanio	175,0 partes en peso tamaño de grano: 0,2 - 0,4 / $\mu$
	1,2-propilenglicol	10,0 partes en peso

se dispersan, y después

2. se emplean 710,0 partes en peso de la dispersión (con 50 %  
510 de contenido de sólido que, al no ser el valor pH superior a aproximadamente 7, se mezcla con 2,0 partes en peso de amoniaco al 25 %.

A continuación se agrega lentamente, agitando, una mezcla a base de

515	3. Butildíglicolacetato	10,0 partes en peso, y
	1,2-propilenglicol	27,0 partes en peso.

Los componentes líquidos y respectivamente solubles indicados en 1., con la excepción del 1,2-propilenglicol, se vierten en un recipiente con agitador, en el orden de sucesión  
520 citado, dispersándose en ellos el pigmento con un mecanismo de solvente. A continuación se agrega el 1,2-propilenglicol. De



esta pasta de pigmentos se preparó una cantidad considerable, con objeto de garantizar para la mezcla con las diversas dispersiones que han de ser examinadas condiciones iguales, por ejemplo, en cuanto a la dispersión del pigmento.

Para la elaboración de las diversas pinturas se tomó de la pasta de pigmentos la parte correspondiente y, por el procedimiento señalado en la receta de más arriba, se mezcló con ayuda de un mezclador poco revolucionado, con la dispersión preparada aproximadamente 1 día antes. Seguidamente se agregaron los disolventes citados en 3. Después de confeccionadas completamente, se tamizaron las pinturas.

Después de 1 día de permanencia, se aplicaron cotas pinturas brillantes sobre placas de vidrio y sobre chapas de acero, sobre las que previamente se había pulverizado un barniz brillante de resina alcídica pigmentada, que seca al aire, y una vez seco, se dejó envejecer durante 24 horas a 100° C. Se utilizó un conformador de película con un ancho de ranura de 200  $\mu$ m. Al cabo de 24 horas de tiempo de secado de las pinturas brillantes, fueron ensayadas en cuanto a adherencia en húmedo, por los dos métodos descritos a continuación.

#### 1) Test de abrasión

En un aparato mecánico para determinar la resistencia a la abrasión, tal como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente alemana publicada nº 2.262.956, y similar a la "Washability and Abrasión Machine" de Gardner, si bien con

1 SET.



558 un recorrido de aproximadamente 1,20 m, se depositan las pla-  
cas de vidrio preparadas, de tal modo que las películas aplica-  
das de pinturas a base de dispersiones se encuentren perpendi-  
culares con respecto a la dirección del desplazamiento del ce-  
pillo. Gracias al largo del recorrido se pueden ensayar a un  
mismo tiempo unas 15 pinturas en una pasada. Se utiliza un ce-  
pillo de cerda, que al comienzo del ensayo se humedece con  
555 agua destilada. El recorrido del cepillo se rocía durante el  
ensayo asimismo con agua destilada, de modo que la huella del  
cepillo está cubierta constantemente con una película de agua.  
Si la adherencia en húmedo es insuficiente, bastan pocas pasa-  
das del cepillo para que la pintura a base de dispersiones sea  
levantada de la base por el cepillo, rompiéndose en el límite  
560 entre película humedecida y película seca. La adherencia en hú-  
medo es tanto mejor, mientras más tiempo necesita el cepillo  
para levantar la película. Existe una adherencia en húmedo óp-  
tima, cuando al cabo de 3000 pasadas del cepillo (1 pasada del  
cepillo es una carrera de ida y vuelta) no ha sido levantada  
565 todavía la película en la huella húmeda del cepillo.

## 2) Test de condensación

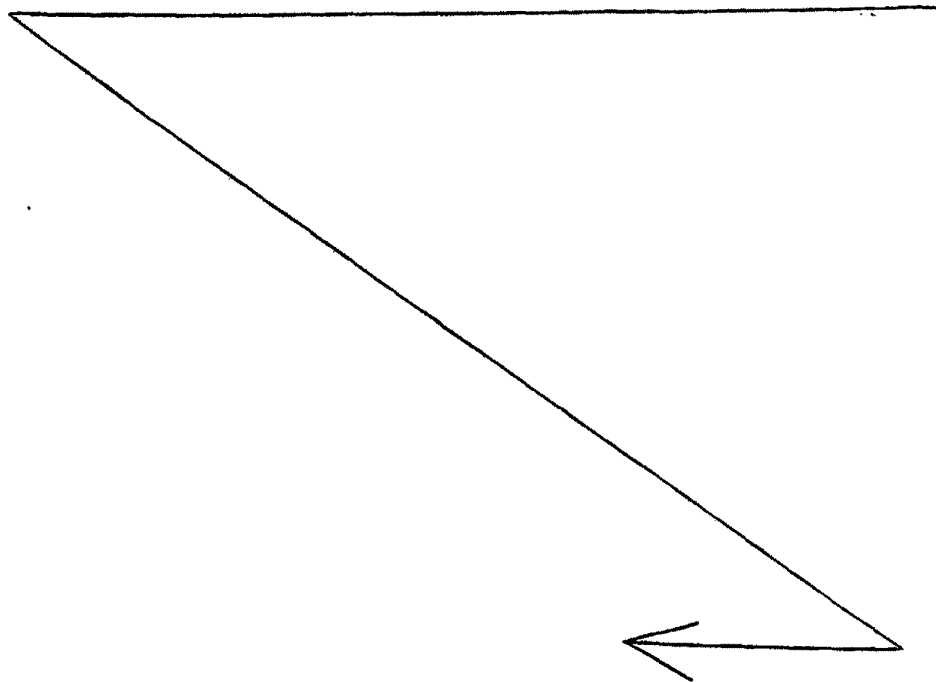
Fué empleado a este particular un termostato rectan-  
gular, que hasta la mitad está lleno con agua de 50° C, y en  
cuya cámara de gas de por encima de la superficie del agua es-  
570 tá montado un ventilador. La abertura superior se recubre con  
las chapas de acero preparadas - con la superficie de ensayo



575 hacia abajo-, quedando con ello cerrada. El termostato se encuentra en una habitación mantenida a 23<sup>o</sup> C. Debido a la diferencia de temperatura se condensa vapor de agua en la cara inferior de las chapas, actuando sobre las películas de las pinturas brillantes. Al cabo de en cada caso 15 minutos de actuación, se retiran las placas y se analizan.

580 Una adherencia en húmedo insuficiente se manifiesta en la formación de burbujas entre la pintura a base de dispersiones, y el barniz de resina alcidica, así como en la facilidad de desplazar la película, por ejemplo, con la yema del dedo. Siendo buena la adherencia en húmedo, la película está exenta de burbujas todavía al cabo de 4 horas, y no puede ser desplazada.

585 Los resultados de los ensayos los muestra la tabla 1.





Recopilación de los resultados de los ensayos

Ejemplo nº	Test de abrasión Número de pasadas dobles del cepillo	Estabilidad en el test de condensación	
590	1	>3000	>4 horas.
	2 <sup>+</sup>	30	10 minutos.
	3	>3000	>4 horas.
	4 <sup>+</sup>	250	10 minutos.
	5	>3000	>4 horas.
595	6 <sup>+</sup>	120	15 minutos.
	7	>3000	>4 horas.
	8 <sup>+</sup>	50	<15 minutos.
	9	>3000	>4 horas.
	10 <sup>+</sup>	70	<15 minutos.
600	11	>3000	>4 horas.
	12 <sup>+</sup>	110	<15 minutos.

+) Ejemplos de comparación no correspondientes al invento.

**REIVINDICACIONES**

\*\*\*\*\*

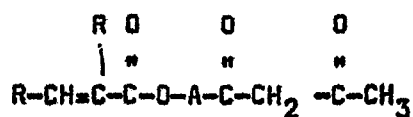
605

1).- Procedimiento de obtención de pinturas a base de dispersiones acuosas de plásticos caracterizado por procederse a la polimerización de monómeros no saturados olefinicamente, en un medio acuoso, y que en la parte de polimerización contienen como comonomero un éster acetilacético polimerizable, en calidad de aglomerante en pinturas poco pigmentadas, que contienen di-



610 solventes.

2).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea una dispersión que, como éster acetilacético polimerizable, contiene éster vinílico del ácido acetilacético, éster alílico del ácido acetilacético, o bien un diéster de la fórmula general



620 en la que R representa H ó CH<sub>3</sub>, y A es -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O- ó -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-, mientras que n es un número entero de entre 1 y 4, y m un número entero de entre 1 y 3.

3).- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la parte del éster acetilacético en el polimerizado asciende a 0,5 - 10% en peso, con preferencia a 1 - 5% en peso, con relación a la cantidad total de los monómeros.

625 4).- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como aglomerante se emplea una mezcla de distintas dispersiones, de las que al menos una contiene en la parte de polimerizado tanto éster acetilacético como comónmero, que la cantidad de éster acetilacético, calculada con relación  
630 al peso de todos los monómeros existentes en la mezcla, asciende a 0,5 - 10, con preferencia a 1 - 5 % en peso.

5).- "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE PINTURAS A BASE DE DISPERSIONES ACUOSAS DE PLASTICOS"

Esta memoria



635 consta de veintisiete hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 2 de Agosto de 1.976,

*Cae*