



ESPAÑA

- 4 OCT 1977

**PATENTE DE INVENCION**

10 ES	11 NUMERO 450.388	10 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 2 Agosto 1976	

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 35 35 372.4 P 26 28 760.5	8 Agosto 1975 26 Junio 1976	República Federal Alemana República Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C 08 F	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER DISPERSIONES DE PLASTICO"

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 Stelzel  
2) Dr. Helmut Rinno

73 TITULAR (ES)

La misma solicitante

74 REPRESENTANTE

D. PABLO AGUDO OBREGON



" PROCEDIMIENTO PARA OBTENER DISPERSIONES 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 aglutinante 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 igualación y del tiempo en bote abierto, así como en calidad de agente consolidador de la película, disolventes orgánicos en



cantidades considerables, por ejemplo, de entre 3 y 15 %. El brillo, la igualación y el tiempo en bote abierto, se ven influidos, por ejemplo, por alcoholes polivalentes miscibles con agua, con hasta 6 átomos de carbono, en especial: etilen y propilenglicol, o sus éteres monometílico a butílico. Para mejorar la consolidación de la película se emplean disolventes limitadamente hidrosolubles, tales como los éteres monoglicólicos de ácidos carboxílicos y, en especial, ésteres de ácidos carboxílicos con éteres monoalcohólicos de glicoles u oligoglicoles. 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 especialmente negativa en la adherencia en húmedo de los recubrimientos con pinturas a base de dispersiones.

Una adherencia en húmedo defectuosa origina que las pinturas concebidas en sí como lavables, no posean ya esta propiedad al ser aplicadas sobre bases lisas no absorbentes, por ejemplo, sobre recubrimientos con resinas alcohólicas o con pinturas al óleo. En habitaciones húmedas, tales como cocinas o cuartos de baño, y en algunas naves industriales, en donde haya que contarse con la formación de agua de condensación, puede el nuevo recubrimiento con pintura soltarse del fondo si no se cuida de que exista una suficiente adherencia en húmedo. Finalmente dificulta una defectuosa adherencia en húmedo el trabajo de recubrimiento. Así, por ejemplo, si el zocálo y



la mitad 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 eliminar estos ensuciamientos con ayuda de un trapo o una esponja húmedos. Ahora bien, si la adherencia en húmedo es defectuosa, se deteriora con ello fácilmente el primer recubrimiento o incluso desaparece totalmente.

Por estos motivos no han faltado ensayos encaminados a modificar dispersiones de plásticos de tal modo, que las pinturas obtenidas a base de ellas presenten la deseada adherencia en húmedo. Así, por ejemplo, se conoce por la solicitud de patente alemana publicada nº 1.595.501, el incorporar al polímero, al prepararse dispersiones de plásticos por polimerización de monómeros apropiados en emulsión acuosa, en cantidad de comonomeros 0,2 a 15 % en peso, con relación a la cantidad total de los monómeros, de compuestos con grupos oxirano, haciendo a continuación actuar sobre el copolimerizado amoniacos o aminas a temperaturas ambiente. Compuestos de oxirano apropiados son, sobre todo, ésteres glicídicos del ácido acrílico o del ácido metacrílico, pero también éster aliilglicídico o éster vinilglicídico.

Las pinturas elaboradas con tales dispersiones de plásticos tienen ya una adherencia en húmedo bastante buena. Ahora bien, para muchos fines de la práctica no es desde luego



suficiente dicha adherencia en húmedo.

Se ha descubierto ahora que se obtienen dispersiones que confieren a las pinturas obtenidas con ellas una adherencia en húmedo especialmente buena sobre base no absorbente o poco absorbente, si para ello se polimeriza en el sistema

75

acuoso una mezcla de monómeros de los componentes siguientes:

A) 20 - 80 % en peso, con preferencia 40 - 60 % en peso de monómeros que actúan en el polímero a manera de agentes endurecedores y que, a base de sus parámetros de copolimerización, pueden ser copolimerizados con ésteres acrílicos o dienos conjugados con 4 - 8 átomos de carbono, que eventualmente pueden estar sustituidos con halógeno, de la clase citada a continuación;

80

85

B) 20 - 80 % en peso, con preferencia 40 - 60 % en peso de monómeros que son ésteres del ácido acrílico o dienos conjugados, con 4 - 8 átomos de carbono, que eventualmente pueden estar sustituidos con halógeno, y que actúan en el polímero como agentes plastificantes;

90

C) 0,1 - 5 % en peso, con preferencia 1 - 3 % en peso de un monómero hidrosoluble, que o bien es ácido acrílico, o bien ácido metacrílico, o se deriva del ácido acrílico o del ácido metacrílico, siendo conforme al invento;

95

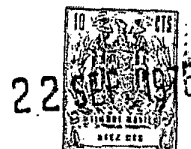




120 frecuentemente ventajoso ajustar con amoniaco o aminas apropiadas, por ejemplo, aminas terciarias hidrosolubles, un valor pH de entre 7,5 y 10, a efecto de aumentar la estabilidad al almacenamiento y facilitar la elaboracion de la pintura.

125 Las dispersiones de plasticos son sistemas en extremo complejos. La preparacion de las dispersiones de alta calidad conforme al presente invento presupone la aplicacion de las experiencias existentes en el campo de la polimerizacion en emulsion, incluso hasta el punto en que no han sido descritas aqui en particular. El menoscabo de las reglas conocidas por  
130 el merito de la polimerizacion en emulsion puede por lo tanto menoscabar propiedades importantes, por ejemplo, las resistencias al agua, de las peliculas producidas con las dispersiones y respectivamente con las pinturas. Las dispersiones no deben por consiguiente sobrepasar esencialmente, con relacion al contenido de polimerizado, las cantidades empleadas usualmente  
135 de hasta 3%, con preferencia de hasta 2% de emulgentes ionicos, y respectivamente de hasta 6%, con preferencia de hasta 4% de emulgentes no ionicos.

140 Como emulgentes no ionicos se emplean, por ejemplo, politeres alcohilglicolicos, tales como los productos de la etoxilacion de alcohol laurilico, oleilico o estearilico, o de mezclas de, como el alcohol de copra; politeres alcohilfenol-glicolicos, como los productos de la etoxilacion de octil o nonilfenol, diisopropil-fenol, triisopropil-fenol, o de di o



145 tri-terc.-butil-fenol; o bien productos de la etoxilación de polióxido de propileno.

Como emulgentes ionógenos hay que considerar en primer lugar los emulgentes aniónicos. Se puede tratar a este respecto de las sales alcalinas o amónicas de sulfonatos, sulfatos, 150 fosfatos o fosfonatos alcohólicos, arílicos o alcohol-arílicos, o compuestos con otros grupos extremos aniónicos, pudiendo encontrarse también unidades oligo-o de polioxido de etileno entre el radical hidrocarburo y el grupo aniónico. Ejemplos típicos son el sulfato de sodio laurilo, el sulfato de éster sodio octilfenolglucólico, el sulfonato de sodio dodecilbenceno, el 155 diglicolsulfato de sodio laurilo, el penta u octaglicolsulfato amónico-tri-terc.-butilfenólico.

Como coloides protectores se emplean eventualmente sustancias naturales, tales como goma arábiga, almidón, algina 160 tos, o bien sustancias naturales modificadas, tales como metil-etil-hidroxiálcohol- o carboximetilcelulosa, o también sustancias sintéticas como polialcohol vinílico, polipirrolidona vinílica o mezclas de tales sustancias. Con preferencia se pueden emplear derivados de celulosa modificados y coloides protectores 165 sintéticos.

Ahora bien, tal como sabe el perito en la materia, es tan solo limitada la utilización de estos coloides protectores, cuando se emplean los sistemas de monómeros descritos. Las cantidades utilizables son frecuentemente pequeñas, a saber, de



170 0,001 - 1 %, y la compatibilidad, así como las formas de la adición, deben ser examinadas de caso en caso. Si es necesario el empleo de coloides protectores, se pueden aplicar, por ejemplo, las directrices descritas en la solicitud de patente alemana publicada y examinada nº 1.570.312.

175 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 si solos  
180 o junto con componentes reductores, por ejemplo, bisulfito sódico, rongalita, glucosa, ácido ascórbico y otros compuestos de acción reductora.

185 Las dispersiones obtenidas conforme al invento tienen la ventaja especial, tanto de ser apropiadas para la elaboración de pinturas brillantes con buena adherencia en húmedo sobre bases no absorbentes, como también de estar dotadas de una alta resistencia a la saponificación.

Ejemplo 1:

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

310 partes en peso de agua

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

195 12 partes en peso de ácido metacrílico

22 SEP 1976



6 partes en peso de ácido acrílico  
300 partes en peso de butilacrilato  
300 partes en peso de estireno, y  
12 partes en peso de éster alílico del ácido acetilacético.

200

Los componentes se agitan en un agitador rápido, hasta que resulte una emulsión estable.

En un matraz de tres cuellos de 2 litros de capacidad, situado en un baño de calefacción y dotado de agitador, condensador de reflujo, embudo cuentagotas y termómetro, se calienta a 81°C una mezcla de

205

303 partes en peso de agua  
3 partes en peso de la sal sódica de sulfato de alcohol laurílico-éster diglicólico, y

210

60 partes en peso de la emulsión de monómeros a la que se incorpora una solución de 0,45 partes en peso de disulfato de peróxido amónico en 15 partes en peso de agua. A continuación se comienza a agregar dosificadamente el 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 de postcalefacción oscilan entre 81 y 83°C. Después de finalizada la adición dosificada de los monómeros, se incorporan 0,15 partes en peso de disulfato de peróxido amónico en 5 partes en peso de agua, se sigue caldeando durante 60 minutos, y después se enfría. El valor pH

215

220



se ajusta a 9,5 con 15 ml de  $\text{NH}_3$  al 25 %; el contenido de sólido asciende a aproximadamente 50%.

Ejemplo 2:

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

Ejemplo 3:

Se prepara por lo pronto una emulsión de monómeros.

- 310 partes en peso de agua
- 230 9 partes en peso de sulfato de amonio-tri-terc.-butilfenolpoliglicoléter con aproximadamente 8 unidades de óxido de etileno
- 12 partes en peso de ácido metacrílico
- 6 partes en peso de ácido acrílico
- 235 300 partes en peso de 2-etilhexilacrilato
- 300 partes en peso de metilmetacrilato, y
- 18 partes en peso de éster alílico del ácido acetilacético

240 se agitan en 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 de

- 306 partes en peso de agua
- 245 3 partes en peso de sulfato de amonio-tri-terc.-butilfenolpoliglicoléter con aproxima-



22

mente 8 unidades de óxido de etileno, y  
60 partes en peso de la emulsión de monómeros,  
agregándose seguidamente una solución de 0,45 partes en peso de  
disulfato de peróxido amónico en 15 partes en peso de agua. A  
250 continuación se comienza a agregar dosificadamente el 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 de durante el tiempo de  
postcalefacción oscilan entre 81 y 83°C. Después de terminada  
255 la adición dosificada de los monómeros, se incorporan 0,15 par-  
tes en peso de disulfato de peróxido amónico en 5 partes en pe-  
so de agua, se sigue caldeando durante 1 hora, y después se en-  
fría. El valor pH se ajusta a 9,3 con 15 ml de NH<sub>3</sub> al 25 %. El  
contenido de sólido asciende a aproximadamente 50%.

260 Ejemplo 4:

Se procede exactamente del mismo modo que ha sido des-  
crito en el ejemplo 3, si bien en la polimerización no se emplea  
a la vez éster alílico del ácido acetilacético.

Ejemplo 5:

265 Se prepara por lo pronto una emulsión de monómeros.  
380 partes en peso de agua  
6 partes en peso de sulfato de amonio-tri-terc.-  
butilfenolpoliglicoléter con aproxima-  
damente 8 unidades de óxido de etileno  
270 12 partes en peso de ácido metacrílico



- 6 partes en peso de ácido acrílico
- 12 partes en peso de acrilamida
- 450 partes en peso de estilacrilato
- 150 partes en peso de viniltolueno, y
- 275 18 partes de éster alílico del ácido acetilacético

se agitan en un agitador rápido, hasta resultar una emulsión estable.

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

- 280 390 partes en peso de agua
- 3 partes en peso de sulfato de amonio-tri-terc.-butilfenolpoliglicoléter con aproximadamente 8 unidades de óxido de etileno
- 3 partes en peso de polieter nonilfenolglícolico con aproximadamente 30 unidades de óxido de etileno, y

- 285 60 partes en peso de la emulsión de monómeros, incorporándose una solución de 0,45 partes en peso de disulfato de peróxido amónico en 15 partes en peso de agua. A continuación
- 290 se comienza con la adición dosificada del resto de la emulsión de monómeros, y se finaliza la polimerización. El total del tiempo para la adición dosificada asciende a 2 horas, y la temperatura de polimerización y la de durante el tiempo de postcaldeo oscilan entre 81 y 83 °C. Una vez terminada la adición dosificada
- 295 de los monómeros, se incorporan 0,15 partes en peso de disul



fato de peróxido amónico en 5 partes en peso de agua, se sigue caldeando otros 60 minutos, y después se enfría. El valor pH se ajusta a 9,5 con 15 ml de  $\text{NH}_3$  (al 25 %). El contenido de sólido asciende a aproximadamente 45 %.

300 Ejemplo 6:

Se procede exactamente del mismo modo que ha sido descrito en el ejemplo 5, si bien en la polimerización no se emplea a la vez éster alílico del ácido acetilacético.

305 Para elaborar las pinturas a base de dispersiones con alta adherencia en húmedo, se mezclan las dispersiones con una suspensión de pigmentos. Tales suspensiones de pigmentos, llamadas también masas de pigmentos o pastas de pigmentos, que son apropiadas para su utilización en pinturas a base de dispersiones poco pigmentadas y, en especial, en pinturas brillantes, consisten, por ejemplo, en dióxido de titanio, que se dispersa uniformemente en agua, Por lo general contienen coloides protectores, tales como derivados de la celulosa, por ejemplo, hidroxietilcelulosa, y dispersantes, por ejemplo, sales del ácido polimetacrílico o poliacrílico, o polifosfato sódico. Componentes usuales de la suspensión de pigmentos son asimismo agentes de conservación antimicrobianos, agentes antiespumantes, estabilizadores del pH y cargas. Pigmentos de dióxido de titanio especialmente apropiados son el rutilo y la anatasa. Para las pinturas brillantes es importante que el diámetro medio de la partícula del pigmento se encuentre en las proximidades del límite inferior

315

320



de la longitud de las ondas luminosas, es decir, que sea de aproximadamente 0,4 a 0,2  $\mu$ . Para la elaboración de pinturas mate poco pigmentadas se pueden emplear a la vez, por ejemplo, pigmentos de silicatos especiales, ricos de superficie, Pinturas mate ricas en aglomerantes proporcionan recubrimientos que se limpian bien. La pasta de pigmentos puede contener naturalmente también pigmentos de colores, si bien el tono de color se puede ajustar también matizando la pintura a base de dispersión confeccionada con pigmento blanco.

La suspensión de pigmentos se puede preparar por los métodos conocidos, por ejemplo, mediante dispersión del pigmento con el mecanismo disolvente, o bien en molinos de bolas o de chorro de arena, Para su utilización en pinturas brillantes, la suspensión de pigmentos no debe contener cantidades sustanciales de agregados ( aglomeraciones) de pigmentos, puesto que éstos menoscaban el brillo.

Bien sea a la dispersión, o bien a la pintura terminada a base de ella, pueden agregarse materiales auxiliares, por ejemplo, plastificantes humectantes, sustancias "tampon", espesadores, agentes tirotrópicos, antioxidantes, resinas alcidicas o aceites secantes. Plastificantes no son a este respecto los disolventes citados al principio como agentes consolidantes de la película, de efecto tan solo temporal, sino compuestos como el dibutiftalato, que rebajan la temperatura de formación de la película, permaneciendo durante bastante tiempo en el polimerizado.



Para el ensayo de la adherencia en húmedo se elaboraron pinturas brillantes conforme a las recetas siguientes.

Receta I

- |     |    |   |  |
|-----|----|---|--|
|     | 1. | Agua  | 41,0 partes en peso                                |
| 260 |    | Solución acuosa al 3% de  |  |
|     |    | R Tylose H 20   | 15,6 partes en peso                                |
|     |    | R Calgon N (sólido)   | 0,4 partes en peso                                 |
|     |    | Dispersión PA 30  | 3,0 partes en peso                                 |
|     |    | Amoniaco al 25 %  | 1,0 partes en peso                                 |
| 265 |    | Agente de conservación  | 2,0 partes en peso                                 |
|     |    | Agente antiespumante  | 3,0 partes en peso                                 |
|     |    | Dióxido de titanio  | 175,0 partes en peso<br>tamaño de grano: 0,2-0,4/u |
|     |    | 1,2-propilenglicol  | 10,0 partes en peso                                |
| 270 |    | se dispersan y después  |  |
|     | 2. | se emplean 710,0 partes en peso de la dispersión (con 50 % de contenido de sólidos) que, en caso de que el valor pH no sea superior a aproximadamente 7, se mezclan con 2,0 partes en peso de amoniaco al 25 %. |  |
| 275 | 3. | A continuación se agrega lentamente, agitando, una mezcla de  |  |
|     |    | Butildiglicolacetato  | 10,0 partes en peso, y                             |
|     |    | 1,2-propilenglicol  | 27,0 partes en peso.                               |
|     |    | Los componentes líquidos o respectivamente solubles citados en 1., a excepción del 1,2-propilenglicol, se vierten en el   |  |
| 280 |    | orden de sucesión citados en un recipiente con agitador, disper   |  |



sándose en ellos el pigmento con un disolvente. A continuación se agrega el 1,2-propilenglicol. De esta pasta de pigmentos se elaboró una cantidad bastante grande, con objeto de garantizar para la mezcla con las distintas dispersiones que han de ser  
285 ensayadas condiciones iguales, por ejemplo, con respecto a la dispersión de los pigmentos.

Receta II

La receta II se diferencia de la receta I por una composición distinta de la mezcla de disolventes agregada a la pintura, por lo demás ya terminada (fase 3ª del procedimiento para la elaboración de la pintura), es decir, que a la pintura se le agregó una mezcla a base de 36,5 partes en peso de 1,2-propilenglicol, 13,5 partes en peso de butildiglicolacetato y 20 partes en peso de 2,2,4-trimetilpentandiol-1,3-monoisobutirato-1 (nombre comercial: Texanol).  
290  
295

Receta III

La receta III se diferencia de las dos primeras recetas asimismo por una composición distinta de la mezcla de disolventes agregada a la pintura, por lo demás ya terminada, es decir, que a la pintura se le agregó una mezcla a base de 51,1 partes en peso de 1,2-propilenglicol, 18,9 partes en peso de butildiglicolacetato y 20 partes en peso de 2,2,4-trimetilpentandiol-1,3-monoisobutirato-1 (nombre comercial: Texanol).  
300

Para la elaboración de las diversas pinturas se tomó de las pastas de pigmentos la parte correspondiente y, por los  
305



310 procedimientos citados en las recetas de más arriba, se mezcló con ayuda de un agitador poco revolucionado con las dispersiones, preparadas aproximadamente 1 día antes. Seguidamente se agregaron los disolventes citados en 3. Después de totalmente confeccionadas, se tamizan las pinturas.

315 Después de 1 día de permanencia, se aplicaron estas pinturas brillantes sobre placas de vidrio y sobre chapas de acero, sobre las que previamente se había pulverizado un barniz brillante de resina alcídica pigmentado, que seca al aire, y que después de seco se deja envejecer durante 24 horas a 100°C. Se utilizó un conformador de película con una altura de ranura de 200/um. Después de 24 horas de secado de las pinturas brillantes, fueron éstas ensayadas en cuanto a adherencia en húmedo, por los dos métodos descritos a continuación.

320 1) Test de abrasión

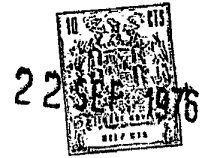
325 En un aparato mecánico para determinar la resistencia a la abrasión, tal como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente alemana publicada nº 2.262.956, y similar a la "Washability and Abrasion Machine" de Gardner, si bien con un recorrido de aproximadamente 1,20 m, se depositan las placas de vidrio preparadas, de tal modo que las películas aplicadas de pinturas a base de dispersiones se encuentren perpendiculares con respecto a la dirección del desplazamiento del cepillo. Gracias al largo del recorrido se pueden ensayar a un mismo tiempo 330 unas 15 pinturas en una pasada. Se utiliza un cepillo de cerda,



que al comienzo del ensayo se humedece con 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 pasadas del cepillo para que la pintura a base de dispersiones sea levantada de la base por el cepillo, rompiéndose en el límite entre película humedecida y película seca. La adherencia en húmedo es tanto mejor, mientras más tiempo necesita el cepillo para levantar la película. Existe una adherencia en húmedo óptima, cuando al cabo de 5000 pasadas del cepillo (1 pasada del cepillo es una carrera de ida y vuelta) no ha sido levantada todavía la película en la huella húmeda del cepillo.

2) Test de condensación

Fué empleado a este particular un termostato rectangular, 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 está montado un ventilador. La abertura superior se recubre con las chapas de acero preparadas - con la superficie de ensayo hacia abajo-, quedando con ello cerrada. El termostato se encuentra en una habitación mantenida a 23°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.



Una adherencia en húmedo insuficiente se manifiesta en la formación de burbujas entre la pintura a base de dispersiones, y el barniz de resina alídica, 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 6 horas, y no puede ser desplazada.

360

Los resultados de los ensayos los muestra la tabla 1.

Recopilación de los resultados de los ensayos

Ejemplo nº	Receta nº	Test de abrasión Número de pasadas dobles del cepillo	Estabilidad en el test de condensación
365	I	>5000	>6 horas.
	I	110	<15 minutos.
370	I	>5000	>6 horas.
	II	>5000	>6 horas.
	III	>5000	>6 horas.
	I	70	<15 minutos.
	I	>5000	>6 horas.
375	I	50	<15 minutos.

+ ) Ejemplos de comparación no correspondientes al invento.

Ejemplo 7:

En una caldera de presión de 16 litros de capacidad, dotada de agitador de rodete, se vierte un baño consistente en

380

3090 g de agua



- 80,5 g de dodecilbenceno sulfonato sódico
- 15 g de persulfato potásico, y
- 3 g de NaOH (sólida).

385 El baño y todo el conjunto de aparatos se lavan con nitrógeno, y también las demás operaciones se realizan bajo atmósfera de gas protector.

Desde un recipiente de alimentación se bombea al interior de la caldera de presión una mezcla consistente en:

- 1200 g de butadieno
- 390 1560 g de estireno
- 90 g de éster alílico del ácido acetilacético.

395 Se pone en marcha el agitador (aproximadamente 300 r.p.m.) y se comienza a caldear. A 70°C (la presión interior asciende entonces a aproximadamente 10 Bar) se polimeriza durante 2 1/2 horas, y después de agrega, mediante bombeo, una solución de

- 40 g de dodecilbencenosulfonato sódico en
- 750 g de agua.

400 Al cabo de otras 2 horas de polimerización a 70°C se agrega una solución de

- 15 g de persulfato potásico en
- 250 g de agua, y en el transcurso de unos 15 minutos se agrega dosificadamente una mezcla a base de
- 180 g de estireno y
- 405 60 g de ácido acrílico.



El tiempo de la postreacción asciende a 3 horas (así mismo a 70°C). A continuación se enfría la caldera, se airea y se filtra el producto.

410 El contenido de sólido asciende a aproximadamente 42%. La cantidad de coágulo es pequeña.

Ejemplo 8:

Se procede del mismo modo que ha sido descrito en el ejemplo 7, si bien la cantidad total de estireno (1740 g) se sustituye por viniltolueno.

415 Ejemplo 9:

Se procede del mismo modo que ha sido descrito en el ejemplo 7, si bien la mitad del estireno (780 g en la carga primera y 90 g en la adición dosificada posterior) se sustituye por viniltolueno.

420 Ejemplo 10 de comparación, no conforme al invento:

Se procede del mismo modo que ha sido descrito en el ejemplo 7, si bien no se emplea a la vez éster alílico del ácido acetilacético, y la cantidad de agua en el baño de la dispersión se reduce en 90, a 3000 g.

425 Para la elaboración de las pinturas a base de dispersiones con una alta adherencia en húmedo, se mezclan las dispersiones con una suspensión de pigmentos. Tales suspensiones de pigmentos, llamadas también masas de pigmentos o pastas de pigmentos, que son apropiadas para la utilización en pinturas  
430 a base de dispersiones poco pigmentadas, y en especial en pin-



turas brillantes, consisten, por ejemplo, en dióxido de titania, dispersas uniformemente en agua. Por lo general contienen coloides protectores, tales como derivados de la celulosa, por ejemplo, hidroxietilcelulosa, y dispersantes, por ejemplo, sales del ácido polimetacrílico o poliacrílico, o polifosfato sódico. Componentes usuales de la suspensión de pigmentos son asimismo agentes de conservación antimicrobianos, agentes antiestampantes, estabilizadores del pH y cargas. Pigmentos de dióxido de titania especialmente apropiados son el rutilo y la anatasa. Para las 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 ondas luminosas, es decir, que sea de aproximadamente 0,4 a 0,2  $\mu$ . Para la elaboración de pinturas mate poco pigmentadas se pueden emplear a la vez, por ejemplo, pigmentos especiales de silicatos, ricos en superficie. Pinturas mate ricas en aglomerante proporcionan recubrimientos que pueden limpiarse bien. La pasta de pigmentos puede contener naturalmente también pigmentos de color, pero el tono de color se puede ajustar también del mismo modo matizando la pintura a base de dispersión confeccionada con pigmento blanco.

La suspensión de pigmentos se puede preparar por los métodos conocidos, por ejemplo, mediante dispersión del pigmento en el disolvente, o bien en molinos de bolas o de chorro de arena. Para su utilización en pinturas brillantes, la suspensión



de pigmentos no debe contener cantidades sustanciales de grupos de pigmentos, puesto que éstos menoscaban el brillo.

460 Bien sea a la dispersión, o bien a la pintura terminada a base de ella, se pueden agregar materiales auxiliares, tales como, por ejemplo, plastificantes, agentes reticulantes, sustancias "tampon", agentes espesadores, agentes de tixotropización, antioxidantes, resinas alídicas o aceites secantes.

465 Los plastificantes no son a este particular disolventes mencionados al principio como los agentes consolidadores de la película, de efecto 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.

470 Para el ensayo de la adherencia en húmedo se elaboraron pinturas brillantes de acuerdo con 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
Dispersante PA 30	3,0 partes en peso
475 Amoniaco al 25 %	1,0 partes en peso
Agente de conservación	2,0 partes en peso
Agente antiespumante	3,0 partes en peso
Dióxido de titanio	175,0 partes en peso, tamaño de grano: 0,2 a 0,4 μ
480 1,2-propilenglicol	10,0 partes en peso,



se dispersan y despues

2. se emplean 843,0 partes en peso de la dispersión (con 42% de contenido de sólido) que, en caso de que el valor pH no sea superior a aproximadamente 7, se mezcla con 2,0 partes en peso de amoniaco al 25%.

485

A continuación se agrega lentamente, agitando, una mezcla de

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

490

Los componentes líquidos y respectivamente solubles citados en 1., con la excepción del 1,2-propilenglicol, se vierten en un recipiente con agitador en el orden de sucesión citado, dispersándose en ellos el pigmento con un mecanismo disolvente. A continuación se agrega el 1,2-propilenglicol. De esta pasta de pigmentos se preparó una cantidad bastante grande, con objeto de garantizar para la mezcla con las distintas dispersiones que han de ser ensayadas condiciones iguales, por ejemplo, con respecto a la dispersión de los pigmentos.

495

Para la elaboración de las diversas pinturas se tomó de la pasta de pigmentos la parte correspondiente y, por los procedimientos citados en la receta de más arriba, se mezcló con ayuda de un agitador poco revolucionado con las dispersiones, preparadas aproximadamente 1 día antes. A continuación se agregaron los disolventes mencionados en 3. Después de confeccionadas totalmente, se tamizan las pinturas.

500

505



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

510

515

1. Test de abrasión

En un abrasímetro mecánico, tal como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente alemana publicada nº 2.262.956, y similar a la "Washability and Abrasion Machine" de Gardner, si bien con un recorrido de aproximadamente 1,20 m, se colocan las placas de vidrio preparadas de tal modo, que las películas producidas por las pinturas a base de dispersiones se encuentren perpendiculares con respecto a la dirección de desplazamiento del cepillo. Debido a lo largo del recorrido, se pueden analizar unas 15 pinturas en una misma etapa de ensayo.

520

525

Se emplea un cepillo de cerda, que al comienzo del ensayo, se humedece con agua destilada. El recorrido del cepillo se rocía durante el ensayo asimismo con agua destilada, de modo que la huella del cepillo está recubierta constantemente con una película de agua. Si la adherencia en húmedo es insuficiente, bastan pocas pasadas del cepillo para que la pintura a base de

530



dispersiones sea desplazada de la base por el cepillo, rompiéndose en el límite entre película humedecida y película seca. La adherencia en húmedo es tanto mejor, mientras más pasadas efectúe el cepillo para desplazar la película. Existe una adherencia en húmedo óptima cuando al cabo de 3000 pasadas del cepillo (1 pasada del cepillo es una carrera de ida y vuelta), la película no ha sido desplazada todavía de la huella húmeda del cepillo.

## 2. Test de condensación

540 Se utilizó a este respecto un termostato rectangular, que hasta la mitad estaba lleno con agua de 50°C, y en cuya cámara de gas, de por encima de la superficie del agua, está montado un ventilador. La abertura superior se recubre con las chapas de acero preparadas - con la superficie de ensayo hacia abajo-, quedando con ello cerrada. El termostato se encuentra en una habitación mantenida a 23°C. Debido a la diferencia de temperatura, se condensa vapor de agua en la cara inferior de las chapas, actuando sobre las películas formadas por las pinturas brillantes. Al cabo de en cada caso 15 minutos de tiempo de actuación, se retiran las placas y se critican.

550 Una adherencia en húmedo insuficiente se manifiesta en la formación de burbujas entre la pintura a base de dispersiones, y el barniz de resina alídica, así como en la facilidad de corrimiento de la película, por ejemplo, con la yema del dedo. Siendo buena la adherencia en húmedo, la película está



todavía exenta de burbujas incluso al cabo de 4 horas, y no puede ser corrida.

Los resultados de los ensayos los muestra la tabla II.

Tabla II

Recopilación de los resultados de los ensayos:			
Ejemplo nº	Número de pasadas dobles del cepillo	Test de abrasión	Estabilidad en el test de condensación
560	1	>3000	> 4 horas.
565	2	>3000	> 4 horas.
	3	>3000	> 4 horas.
	4	170	< 15 minutos.

) Ejemplo de comparación no conforme al invento.

REIVINDICACIONES

=====

570 1). Procedimiento para la obtención de dispersiones acuosas de plásticos apropiadas para la elaboración de pinturas con una alta adherencia en húmedo, por medio de la copolimerización de los monómeros siguientes:

575 A) 20 - 80 % en peso, con preferencia 40 - 60% en peso, con relación a la cantidad total de los monómeros, de los monómeros endurecedores metilmetacrilato, estireno y/o viniltolueno;

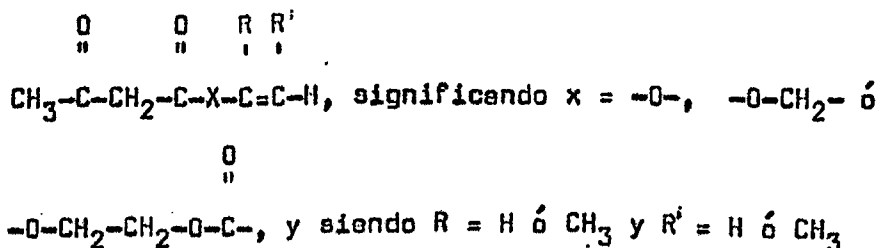
B) 20 - 80 % en peso, con preferencia 40 - 60 % en peso, con relación a la cantidad total de los monómeros, de

580 monómeros plastificantes del grupo de los ésteres acrí-  
licos que en el radical alcohol llevan un radical alco-  
hilo lineal o ramificado con 2 a 8 átomos de carbono,  
o dienos conjugados con 4 a 8 átomos de carbono, que  
eventualmente pueden estar sustituidos con halógeno;

585 C) 0,1 - 5 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico,  
acrilamida y/o metacrilamida, caracterizado porque en  
la polimerización se emplea a la vez adicionalmente

D) 0,5 - 10 % en peso de un éster acetilacético de la fór-  
mula general

590



595

2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,  
caracterizado porque en la polimerización se emplean a la vez  
1 - 5 % en peso del éster acetilacético.

3) " PROCEDIMIENTO PARA OBTENER DISPERSIONES DE PLAS-  
TICOS".

Esta memoria consta de 28 hojas foliadas y mecanogra-  
fiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 2 de Agosto de 1.976

