

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

8 NOV. 1976

ES

NUMERO	462.264
FECHA DE PRESENTACION	9-9-1977

A1

Concedido al Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO 724.823	52 FECHA 20-9-1976	53 PAIS ESTADOS UNIDOS
---	-----------------------	---------------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C 09 D	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
" MEJORAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA DISPERSION ACUOSA DE PINTURA "

71 SOLICITANTE (ES)
FORD MOTOR COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
The American Road, Dearborn, Michigan - Estados Unidos.

72 INVENTOR (ES)
MO-FUNG CHEUNG y RAY ALEXANDER DICKIER

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

CM.-

UNE A - 4 MOD. 3105

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

POOR
QUALITY

1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

Se describen pinturas acuosas con propiedades mejoradas. Se consiguen mejoras en la resistencia a la formación de cráteres y a la absorción de suciedad mediante la incorporación de látex reticulado a una pintura acuosa que comprende: (a) un agente reticulante de resina amínica; (b) una mezcla de como mínimo dos copolímeros de monómeros acrílicos, (c) una amina y (d) agua o agua y un disolvente orgánico.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

20

25

30

Esta invención se refiere a mejoras en pinturas de base acuosa como las descritas en las patentes estadounidenses 3.926.888, 3.928.273 y 3.919.154, cuyas descripciones se incorporan aquí por referencia. Las pinturas acuosas de estas patentes, con exclusión de componentes opcionales como pigmentos, cargas en partículas, catalizadores, polímeros o estabilizantes y disolventes orgánicos, contienen una fase líquida continua. Alrededor del 30 al 50 % en peso de esta fase, con exclusión de los componentes opcionales antes citados, está constituido por una mezcla de (a) un agente reticulante de resina amínica, (b) una mezcla de por lo menos dos copolímeros de monómeros acrílicos y (c) una amina. El resto es agua o, en ciertas realizaciones, agua y un disolvente orgánico. La mezcla de copolímeros comprende: (1) alrededor de 5 a 50 partes en peso, preferiblemente alrededor de 10 a 30, de un "polímero en solución", es decir, un copolímero con función carboxi de monómeros acrílicos que (i) está neutralizado por lo menos parcialmente con una amina, (ii) es soluble en dicha fase acuosa, (iii) tiene un peso molecular promedio (M_n) comprendido entre 3000 y 20.000

1 aproximadamente y (iv) presenta una Tg comprendida entre
-15° y 50°C y (2) alrededor de 50 a 95 partes en peso, pre-
5 feriblemente alrededor de 70 a 90, de un "polímero en emul-
sión", es decir, un copolímero de monómeros acrílicos con
funcionalidad carboxi, hidroxí o carboxi e hidroxí que (i)
es esencialmente insoluble en dicha fase continua, (ii) tie-
ne un peso molecular promedio (\bar{M}_n) comprendido entre 3000 y
20.000 aproximadamente y (iii) presenta una Tg de -15° a
10 50°C. El agente reticulante de resina amínica se encuentra
en una proporción comprendida aproximadamente entre 15 y
35 % del peso de la suma de los pesos del polímero en solu-
ción y del polímero en emulsión. La amina es soluble en agua
y se encuentra en cantidad suficiente para solubilizar al po-
límico en solución en la fase acuosa a un pH comprendido en-
15 tre 7 y 10 aproximadamente, más comúnmente entre 7,1 y 8,5
aproximadamente.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Ahora se ha descubierto que la resistencia de estas
20 pinturas a la formación de cráteres y a la absorción de su-
ciedad, cuando se aplican como película de revestimiento,
es considerablemente aumentada mediante la inclusión de una
pequeña cantidad de un acrilato o metacrilato di-, tri- o
tetra-funcional con los acrilatos y metacrilatos monofuncio-
25 nales habituales utilizados para formar la porción de látex,
es decir, el polímero en emulsión. Se requieren por lo menos
alrededor de 0,5 moles por ciento del monómero polifuncional
para obtener este efecto beneficioso. Por encima de 2 moles
por ciento del monómero polifuncional se obtiene, una vez
30 terminada, una pintura caracterizada por una fluidez indebi-
damente restringida, menor brillo y excesiva piel de naranja.

1 La introducción de acrilatos o metacrilatos con múlti-
tiples centros de insaturación olefínica en la reacción de
polimerización utilizada para formar el polímero en emulsión
da lugar a la formación de una cantidad limitada de políme-
5 ro reticulado. Se utiliza un agente de transferencia de ca-
dena. El uso de este agente en combinación con acrilatos o
metacrilatos poliinsaturados da lugar a la formación de un
polímero con una distribución de pesos moleculares bimodal.
La porción inferior de la distribución se adapta a lo que
10 cabría esperar si el acrilato polifuncional no estuviera pre-
sente (M_n 3000 a 20.000), mientras que la porción superior
es un gel de peso molecular indefinido (peso molecular efec-
tivamente infinito).

15 Las formulaciones preferidas descritas en las pa-
tentes antes mencionadas son algo afectadas por el uso de
acrilatos polifuncionales y se prefiere una cantidad sustan-
cialmente menor de látex, es decir, de polímero en emulsión,
con respecto al polímero en solución. La mezcla de copolíme-
ros en las pinturas de esta invención comprende ventajosamen-
20 te alrededor de 30 a 70 partes en peso del polímero en solu-
ción, siendo el resto, es decir, alrededor de 70 a 30 partes
en peso, polímero en emulsión.

25 Como en la patente estadounidense 3.926.888, esta in-
vención puede ser puesta en práctica utilizando un copolímero
acrílico de función carboxi, soluble en agua, como polímero
estabilizante en la polimerización en emulsión mediante la
cual se produce el polímero en emulsión, es decir, alrededor
de 0,025 a 5 partes en peso de un polímero estabilizante que
es un copolímero con función carboxi de monómeros acrílicos,
30 soluble en dicha solución acuosa, tiene un peso molecular pro

1 medio (\bar{M}_n) inferior al del polímero en solución (el polímero
en solución utilizado en proporciones sustanciales con el
5 polímero en emulsión) y se introduce en la dispersión forman-
do una mezcla íntima con uno por lo menos de dichos políme-
ros en solución y polímeros en emulsión. En ciertas realiza-
ciones, ilustradas más adelante, estas composiciones híbri-
das contienen codisolventes orgánicos mientras que en otras
realizaciones estos disolventes no están presentes.

10 Cuando se aplica el substrato que ha de ser recubierto
por atomización, estas pinturas acuosas que contienen pigmen-
tos, cargas en partículas y catalizadores, en caso de haber
alguno, contienen entre 50 y 65 % en peso aproximadamente de
agua o, en las realizaciones donde se utilizan los disolven-
tes, agua y codisolventes orgánicos.

15 Preparación de la pintura

Pueden utilizarse varios métodos para preparar las pin-
turas acuosas de esta invención.

20 En un primer método general, por lo menos uno de los
polímeros, habitualmente el polímero en solución, es políme-
rizado en solución en un disolvente orgánico miscible o di-
luible con agua mientras que el otro polímero, habitualmente
el polímero en emulsión, es preparado mediante polimerización
en emulsión en agua. La pintura acuosa resultante contiene
un disolvente orgánico para pinturas, miscible o diluible con
25 agua, esencialmente no reactivo, del tipo convencional. La
concentración de disolvente orgánico en estas pinturas será
como mínimo alrededor del 5 % del volumen de la fase volátil,
es decir, disolvente orgánico y agua, y preferiblemente alre-
dedor de 10 a 20 % del volumen de la fase volátil.

30 En un segundo método general, el polímero en solución

1 y el polímero en emulsión se preparan por polimerización en
emulsión en agua. Las pinturas así preparadas lo son sin di-
solventes orgánicos y por lo tanto se emplean exentas de
5 disolventes. Si se desea, pueden agregarse a la dispersión
disolventes orgánicos en las cantidades utilizadas en el pri-
mer método general.

10 Un tercer método general es igual al primero a excep-
ción de que, al realizar la polimerización en emulsión, el
agente tensoactivo, es decir, el agente tensoactivo o emul-
gente, se sustituye por un polímero en solución que será
descrito con más detalle más adelante.

15 Un cuarto método general es igual al segundo método a
excepción de que, al realizar una o las dos, preferiblemente
las dos, polimerizaciones en emulsión, el agente tensoactivo
es sustituido por un polímero en solución que será descrito con
más detalle.

20 La ventaja obtenida mediante el tercero y cuarto méto-
dos generales es que la eliminación del agente tensoactivo
convencional resuelve el problema de la incompatibilidad y
de la sensibilidad al agua asociadas con el uso de los agen-
tes tensoactivos.

Composición detallada del polímero

25 (A) El polímero en solución en estas pinturas contiene
funcionalidad carboxi y también puede contener funcionalidad
hidroxi y/o amida. Estos polímeros contienen alrededor de 5
a 30 moles por ciento de ácido acrílico o metacrílico y 70
a 95 moles por ciento de monómeros olefinicamente insatura-
dos copolimerizables con dicho componente ácido. Preferible-
mente, estos otros monómeros olefinicamente insaturados son
30 monoacrilatos o monometacrilatos. En la realización donde el

1 polímero en solución primario contiene solamente funciones
carboxi, estas son preferiblemente ésteres de ácido acrí-
lico o ácido metacrílico y un alcohol monohídrico C_1-C_8 . Los
5 hidrocarburos monovinílicos C_8-C_{12} , como estireno, α -metil-
estireno, t-butilestireno y viniltolueno, pueden constituir
hasta alrededor de 30 moles por ciento de cada polímero. Pue-
den incluirse en el copolímero, como monómeros modificadores,
monómeros vinílicos como cloruro de vinilo, acrilonitrilo,
10 metacrilonitrilo y acetato de vinilo. Sin embargo, cuando se
utilizan, estos monómeros modificadores deben constituir so-
lamente entre 0 y 30 moles por ciento, preferiblemente 0 y
15 moles por ciento, de dicho polímero, aproximadamente. En
la realización donde el polímero en solución contiene funcio-
nes carboxi e hidroxí, el copolímero contiene alrededor de 5
15 a 25 moles por ciento de ácido acrílico o metacrílico, alre-
dedor de 5 a 25 moles por ciento de un acrilato o metacri-
lato de hidroxialquilo, v.g. acrilato de hidroxietilo, acri-
lato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo o metacri-
lato de hidroxipropilo y un resto de los mismos monómeros mo-
20 nofuncionales antes descritos para el polímero que solamente
contiene función carboxi. Todavía en otra realización, el po-
límero contiene funciones amido además de la función carbo-
xi. Este polímero contiene alrededor de 5 a 25 moles por
ciento de ácido acrílico o metacrílico, alrededor de 5 a 25
25 moles por ciento de acrilamida, metacrilamida, N-metilolacril-
amida, N-metilolmetacrilamida o el éter alquílico de una me-
tilolacrilamida o una metilolmetacrilamida, v.g. N-isobutoxi-
metilolacrilamida, siendo el resto los mismos monómeros mono-
funcionales anteriormente descritos para el polímero que con-
30 tiene solamente funciones carboxi. Una parte del monómero con

1 función amido puede ser sustituido por una cantidad equimo-
lecular de uno de los hidroxialquilatos o hidroximetacrilato-
5 tos antes mencionados.

Si se emplean en concentraciones limitadas, pueden uti-
lizarse en estos polímeros otros monómeros no mencionados
hasta ahora. Entre éstos se encuentran el ácido 2-acrilamido-
2-metilpropanosulfónico y el fosfato de metacrilatoiloxietilo,
que pueden constituir hasta alrededor del 3 % de dicho po-
límico.

10 (B) El polímico en emulsión en estas pinturas contie-
ne funcionalidad carboxi, funcionalidad hidroxil o funcionalidad
15 carboxil e hidroxil. Estos polímeros contienen de 3 a 15
moles por ciento de ácido acrílico o de ácido metacrílico,
preferiblemente de 0 a 10 moles por ciento, y de 85 a 100 mo-
les por ciento de otros monómeros olefinicamente insaturados
que son copolimerizables entre sí y con el componente ácido
cuando se utiliza este último. Estos otros monómeros olefini-
camente insaturados son del mismo tipo y se encuentran con
la misma distribución de porcentajes que los descritos ante-
riormente para el polímico en solución, con las siguientes
20 excepciones: (1) el contenido en monómero ácido antes cita-
do y (2) la incorporación de 0,5 a 2,0 moles por ciento de
monómeros olefinicamente insaturados que llevan dos o más
centros de insaturación olefínica. Los monómeros preferidos
25 para este fin son los di-, tri- y tetra-acrilatos, metacri-
latos e hidrocarburos vinílicos, de los que son ilustrativos
los ésteres de ácidos acrílicos o metacrílicos y alcoholes
polihídricos C₂-C₈, v.g. dimetacrilato de neopentilglicol,
diacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,3-butilen-
30 glicol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pen-

1 taeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, etc y sus
mezclas y divinilbenceno.

5 En las realizaciones donde tanto el polímero en solu-
ción como el polímero en emulsión contienen funciones hidro-
xi y funciones carboxi, se prefiere que haya una mayor con-
centración de función carboxi en el polímero en solución que
en el polímero en emulsión y una mayor concentración de la
función hidroxí en el polímero en emulsión que en el políme-
ro en solución.

10 Así, las combinaciones consideradas incluyen: (a) un
polímero en solución con función carboxi y un polímero en
emulsión con función hidroxí, (b) un polímero en solución
con función carboxi y un polímero en emulsión con función
15 carboxi, (c) un polímero en solución con función carboxi y
un polímero en emulsión con función carboxi e hidroxí, (d)
un polímero en solución con función carboxi e hidroxí y un
polímero en emulsión con función hidroxí (e) un polímero en
solución con función carboxi e hidroxí y un polímero en emul-
sión con función carboxi e hidroxí, (f) un polímero en solu-
20 ción con función carboxi y amido y un polímero en emulsión
con función hidroxí, (g) un polímero en solución con función
carboxi y amido y un polímero en emulsión con función carbo-
xi, (h) un polímero en solución con función carboxi y amido
y un polímero en emulsión con función carboxi e hidroxí, (i)
25 un polímero en solución con función carboxi, hidroxí y amido
y un polímero en emulsión con función hidroxí, (j) un políme-
ro en solución con función carboxi, hidroxí y amido y un po-
límero en emulsión con función carboxi y (k) un polímero en
solución con función carboxi, hidroxí y amido y un polímero
30 en emulsión con función carboxi e hidroxí. La funcionalidad

1 amídica también puede ser incorporada al polímero en emulsión, pero esto es más difícil de conseguir eficientemente que en el polímero en solución, especialmente en el caso de una función amido modificada, v.g. N-metilolacrilamida.

5 (c) El agente reticulante de resina amínica puede ser y es ilustrado más adelante como un agente reticulante convencional de resina amínica del tipo hace tiempo utilizado como agente reticulante en los esmaltes acrílicos; v.g. resinas de melamina-formaldehído y resinas de urea-formaldehído.

10

DESCRIPCION DETALLADA DEL PRIMER METODO GENERAL PARA LA PREPARACION DE LAS PINTURAS AQUI DESCRITAS

(a) Preparación del copolímero en solución

15

En la preparación del copolímero soluble en agua, los monómeros funcionales y los restantes monómeros monoetilénicamente insaturados se mezclan y se hacen reaccionar por polimerización convencional iniciada por radicales libres, en las proporciones necesarias para obtener el copolímero deseado.

20

En este campo se conoce un gran número de iniciadores de radicales libres que son adecuados para este fin. Entre éstos se encuentran el peróxido de benzoílo, peroxoato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de laurilo, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de acetilciclohexanosulfonilo, peróxido de di-isobutirilo, peroxidicarbonato de di-(2-etilhexilo), peroxidicarbonato de di-isopropilo, peroxipivalato de t-butilo, peróxido de decanoílo, azo-bis(2-metilpropionitrilo), etc.

25

La polimerización se realiza en solución, empleando un disolvente que sea miscible o diluible con agua. La concentración de disolvente en esta fase es habitualmente alrededor de 30 a 30

30 60 % del peso de la solución de polimerización. La polimeriza-

1 ción se realiza a una temperatura comprendida entre unos
45°C y la de reflujo de la mezcla de reacción. Entre los di-
solventes adecuados se encuentran el alcohol n-propílico,
alcohol isopropílico, dioxano, éter monometílico de etilen-
glicol, éter monoetílico de etilenglicol, éter monobutílico
de etilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, aceta-
to de éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetílico
de dietilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, ace-
tato de éter monometílico de etilenglicol, acetato de éter
monoetílico de dietilenglicol, etc. El copolímero así obte-
nido se neutraliza con una amina a un pH de 6 a 10 aproxima-
damente y se diluye a la viscosidad deseada con agua o un
disolvente orgánico.

(b) Preparación del copolímero en emulsión

15 En la preparación del copolímero en emulsión, los monó-
meros funcionales se mezclan y se hacen reaccionar por poli-
merización convencional iniciada por radicales libres en
emulsión acuosa, para obtener el copolímero deseado.

20 En la polimerización en emulsión se emplean agentes
tensoactivos, agentes de transferencia de cadena e iniciado-
res convencionales. La carga de monómeros se emulsiona habi-
tualmente mediante uno o más compuestos formadores de miche-
las constituidos por una parte hidrófoba, tal como un grupo
hidrocarburo conteniendo 6 o más átomos de carbono, y una
25 parte hidrófila, tales como grupos hidroxilo, metales alcali-
nos, grupos carboxilato de amonio, grupos sulfonato, grupos
ésteres parciales de fosfato o sulfato o una cadena de poli-
éter. Son agentes emulsionantes ilustrativos los sulfonatos
de metales alcalinos y estireno, naftaleno, decilbenceno y
30 dodecilbenceno; dodecilsulfato sódico; estearato sódico,

1 oleato sódico, los sulfatos y fosfatos de sodio y poliésteres
alquilarílicos; los condensados de óxidos de etileno con
ácidos grasos, alcoholes y mercaptanos de cadena larga y las
5 materiales y las técnicas para su utilización en la forma
ción y mantenimiento de emulsiones son muy conocidos en es-
te campo.

Puede agregarse al medio de reacción un agente de
transferencia de cadena o una mezcla de dichos agentes para
10 limitar el peso molecular del copolímero; estos agentes de
transferencia de cadena son generalmente mercaptanos como do-
decanotiol, bencenotiol, 1-octanotiol, pentanotiol y butano-
tiol. Estos son materiales convencionales que se emplean de
forma convencional. El empleo de agente de transferencia de
15 cadena en combinación con monómeros que contienen dos o más
centros de insaturación vinílica en el intervalo de concen-
traciones antes mencionado da lugar a la formación de copolí-
meros con una distribución bimodal de pesos moleculares.

El análisis por cromatografía de permeación de gel,
20 denominado en lo que sigue CPG, revela la presencia de dos
fracciones: una, una fracción de bajo peso molecular consti-
tuída por polímeros de peso molecular similar al de los po-
límeros obtenidos en ausencia de monómeros polifuncionales,
es decir, comprendido entre 3000 y 20.000 aproximadamente
25 (M_n) y otra, una fracción reticulada de peso molecular muy
alto, un gel, cuyo peso molecular no puede ser caracterizado
por la medida CPG, es decir, de peso molecular efectivamente
infinito.

El iniciador de la polimerización está constituido por
30 una o más especies generadoras de radicales libres, solubles

1 en agua, como peróxido de hidrógeno o los persulfatos, perboratos, peracetatos y percarbonatos de sodio, potasio o amonio y similares. La polimerización se realiza a una temperatura comprendida entre unos 45°C y la de reflujo de la
5 mezcla de reacción. Como es sabido, estos iniciadores pueden ser asociados con sistemas activantes tales como sistemas redox que pueden incorporar agentes reductores del moldeo, tales como sulfitos y tiosulfitos y promotores de la reacción redox como iones metálicos de transición, que permiten
10 realizar la polimerización a una temperatura más baja, v.g. a 0°C o menos. Sin embargo, como es conveniente mantener una baja concentración de las especies iónicas no poliméricas en la formulación de pintura terminada para que la película de pintura curada pueda presentar una resistencia óptima al
15 agua, se prefiere emplear una concentración mínima de dichas sales orgánicas opcionales como sulfato ferroso, bisulfito sódico y similares.

Los expertos en la técnica observarán que pueden utilizarse otros agentes emulsionantes, iniciadores de la polimerización y agentes de transferencia de cadena que sean compatibles con el sistema de polimerización aquí requerido y con la consecución de propiedades aceptables de la película de pintura curada.

25 Como será descrito más adelante, el polímero en solución también puede ser preparado por polimerización en emulsión. En esta preparación, el látex copolimérico con función ácido resultante se convierte en una solución de polímero mediante la adición de una base apropiada, habitualmente amoníaco o una amina orgánica. Sin embargo, existen diferentes
30 requisitos implicados en la aplicación después de la prepa-

1 ración del polímero en emulsión que se utiliza como tal en
la formulación de pintura y el polímero en solución que,
aunque preparado por polimerización en emulsión, es posterior-
mente convertido en un polímero en solución utilizado como
5 tal. Estos requisitos deben ser tenidos en cuenta en el pro-
ceso de preparación.

10 Cuando se utiliza la polimerización en emulsión para
producir el polímero en solución, no hay ninguna necesidad
de que el látex resultante sea estable en condiciones dife-
rentes de las que aparecen al final del proceso de polimeri-
zación, ya que el látex deja de existir como tal después de
que el polímero pasa a solución una vez neutralizado. Para
facilitar esta conversión en polímeros en solución, los po-
límeros preparados por polimerización en emulsión para uso
15 como polímeros en solución normalmente contienen una mayor
concentración de grupos carboxilo y una concentración menor
de monómeros decididamente hidrófobos, v.g. acrilato de 2-
etilhexilo, con respecto a las correspondientes concentracio-
nes en los polímeros preparados por polimerización en emul-
sión para uso como tales y no contienen monómeros con más
de un centro de insaturación vinílica.

20 Por el contrario, es necesario que los látex que se
utilizan como tales en la formulación de pinturas permanezcan
esencialmente como látex estables durante todos los procesos
de polimerización, formulación de la pintura y distribución
y uso del producto. Esto implica un requisito de estabilidad,
25 es decir, ausencia de formación de coágulos con el tiempo y
bajo diversas condiciones de pH, medio disolvente, etc. La
mejor forma de cumplir este requisito, y por lo tanto la pre-
ferida, es utilizar un persulfato de metal alcalino o amonio
30

1 como único iniciador de la polimerización o como uno de los
constituyentes de un sistema iniciador mixto. En las reali-
zaciones en las que se utilizan agentes tensoactivos conven-
5 cionales, se prefiere emplear una multiplicidad de agentes
tensoactivos, más específicamente una combinación de agen-
tes tensoactivos aniónicos y no iónicos, para obtener un
látex más estable. Estas mezclas de agentes tensoactivos son
muy conocidas en este campo.

10 (c) Formulación de la pintura

La solución de polímero y el látex polimérico prepara-
dos de acuerdo con los procedimientos antes descritos se
convierten posteriormente en una pintura utilizando técnicas
convencionales de formulación de pinturas. Típicamente, se
15 prepara una base de molino que comprende la mayor parte del
pigmento y/o carga en partículas de la formulación. La base
de molino se "diluye", es decir, se mezcla con los restantes
constituyentes poliméricos y líquidos de la formulación fi-
nal. Una base de molino, preparada por molienda convencio-
nal a arena, a bolas o a guijarros, comprende generalmente
20 la totalidad o una parte de la resina soluble en agua, pig-
mentos, codisolventes orgánicos y también puede contener
una cierta cantidad de amina en exceso sobre la requerida
para solubilizar al polímero en solución. Para completar la
pintura, se agrega con agitación suave al resto del agua re-
querida en la formulación total el látex polimérico que ha
25 sido neutralizado a un pH comprendido entre 5,0 y 10, prefe-
riblemente entre 5 y 9. Se agregan lentamente con agitación
el resto de la resina soluble en agua, el agente reticulan-
te y la base de molino. Pueden agregarse posteriormente can-
tidades adicionales de pigmento en forma de suspensiones en
30

1 disolventes orgánicos o como bases de molino independientes para ajustar el color a voluntad. Se determina la viscosidad de la pintura acabada y se ajusta en la medida necesaria para obtener las propiedades de aplicación deseadas.

5 Alternativamente, puede agregarse la totalidad o una parte del látex polimérico (preferiblemente neutralizado), el agua, el codisolvente orgánico y la amina al polímero en solución y a los pigmentos antes de la molienda a bolas, a arena o a guijarros. Este procedimiento se emplea ventajosamente para reducir la viscosidad de las bases de molino preparadas utilizando los polímeros en solución de peso molecular relativamente alto.

10

(d) Empleo de las aminas orgánicas

15

Las aminas orgánicas se utilizan para neutralizar a los grupos carboxilo del polímero en solución y con ello hacerlo soluble en la dispersión acuosa. También se utilizan para mantener el pH de la formulación de pintura acabada por encima de 7 aproximadamente, v.g. entre 7 y 10 y preferiblemente entre 7 y 9,5 y, con ciertos pigmentos como el aluminio en escamas, preferiblemente entre 7 y 9, para evitar la reacción prematura de los grupos funcionales del copolímero acrílico con el agente reticulante amínico de resinas. Los expertos en la técnica observarán que en ciertas realizaciones, la dispersión de pintura puede prepararse a un pH fuera de los límites utilizados durante la aplicación y ajustarse más tarde al pH deseado, poco antes de aplicarla. Una parte de la amina, v.g. preferiblemente entre alrededor de 60 y 100 % de la cantidad químicamente equivalente a la funcionalidad carboxilo del polímero, se agrega directamente al polímero en solución. Ventajosamente se utiliza una pequeña canti-

20

25

30

1 dad adicional de amina para elevar el pH del polímero en emul-
sión a 5-10 aproximadamente, preferiblemente a 5-9, antes
de acabar la formulación de la pintura de manera que la ba-
se de molino no quede expuesta al medio a bajo pH del látex
5 polimérico (pH alrededor de 2,5).

Las aminas adecuadas son aminas (1) que son solubles
en el medio acuoso de la pintura, (2) que se ionizan en di-
cho medio acuoso suficientemente para solubilizar al políme-
ro en solución, (3) que se ionizan en dicho medio acuoso,
10 cuando se emplean en cantidades adecuadas, en grado suficien-
te para comunicar a la dispersión de pintura un pH de alrede-
dor de 7 como mínimo, preferiblemente 7,2 o más alto, y con
ello mantener despreciable la velocidad de reacción entre los
grupos reactivos de la resina amínica (agente reticulante)
15 antes del curado y (4) que permita el rápido curado del esmal-
te al calentarlo. Las aminas adecuadas son alquil-, alcanol-
y aril-aminas primarias, secundarias y terciarias. Se prefie-
ren las alquilaminas y alcanolaminas secundarias y terci-
arias, con un punto de ebullición comprendido entre 80 y 200°C.
20 A título de ejemplo, entre éstas se encuentran la N,N-dimetil-
etanolamina, N,N-dietiletanolamina, isopropanolamina, morfo-
lina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-metiletanolamina,
2,6-dimetilmorfolina, metoxipropilamina y 2-amino-2-metil-1-
propanol.

25 (e) Catalizadores

Normalmente, para obtener propiedades de películas sa-
tisfactorias, no son necesarios catalizadores para curar las
resinas aquí descritas. Sin embargo, si se desea, para redu-
cir la temperatura de cocción de la película o para mejorar
30 todavía más las propiedades de la película curada, pueden

1 emplearse catalizadores ácidos fuertes en una proporción no superior al 3 % del peso total de la formulación de pintura acabada. Estos catalizadores ácidos fuertes pueden ser introducidos como especies copolimerizables incorporadas a uno o
5 a los dos copolímeros acrílicos, v.g. ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, o como aditivo no polimerizable, v.g. ácido p-toluensulfónico. Sin embargo, en general se prefiere agregar estos catalizadores ya que pueden presentar tendencia a aumentar la sensibilidad al agua de la película curada y pueden influir perjudicialmente sobre la estabilidad en
10 almacenamiento de la pintura líquida.

(f) Codisolventes

15 En las realizaciones donde se emplea un disolvente orgánico volátil como codisolvente, es decir, donde la solución del polímero en solución está siendo afectada también por el uso de una amina soluble en agua, son adecuados para ello los siguientes disolventes: alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, butanol, 2-butoxietanol, 2-(2-butoxi)etoxietanol, alcohol n-octílico, dioxano, éter monometílico de etilenglicol, éter monoetílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetílico de dietilenglicol, éter monoetílico de dietilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, acetato de éter monometílico de etilenglicol, acetato de éter monoetílico de dietilenglicol, etc.

20

25

DESCRIPCION DETALLADA DEL SEGUNDO METODO GENERAL PARA LA PREPARACION DE LAS PINTURAS AQUI DESCRITAS

(a) Preparación del polímero en solución

30

En este método, el copolímero soluble en agua se obtiene por polimerización en emulsión. Se mezclan y se hacen reac-

1 cionar los monómeros funcionales por polimerización conven-
 cional iniciada por radicales libres, en emulsión acuosa,
 para obtener el copolímero deseado. El látex de copolímero
5 con función ácido resultante se convierte en una solución
 de polímero por adición de una base apropiada, habitualmente
 amoníaco o una amina orgánica.

10 En la polimerización en emulsión se emplean agentes
 tensoactivos, agentes de transferencia de cadena e iniciado-
 res convencionales. La carga de monómeros se emulsiona habi-
 tualmente mediante uno o más compuestos formadores de micelas,
 constituidos por una parte hidrófoba, tal como un gru-
 po hidrocarburo de 6 o más átomos de carbono, y una parte
 hidrófila, tal como un grupo hidroxilo, grupos carboxilato
15 de metal alcalino o amonio, grupos ésteres parciales de fos-
 fato o sulfato, grupos sulfonato o una cadena de políé-
 ter. Son agentes emulsionantes ilustrativos los sulfonatos de me-
 tales alcalinos y estireno, naftaleno, decilbenceno y dode-
 cilbenceno; dodecilsulfato sódico, estearato sódico, oleato
20 sódico, los sulfatos y fosfatos de sodio y poliéteres alquil-
 arílicos; los condensados de óxido de etileno con ácidos gra-
 sos, alcoholes y mercaptanos de cadena larga y las sales de
 metales alcalinos de los ácidos rosínicos. Estos materiales
 y las técnicas para su utilización en la formación y manteni-
25 miento de emulsiones son muy conocidos en este campo. Sin
 embargo, como se ha señalado antes, cuando se utiliza la po-
 limerización en emulsión para producir un polímero en solu-
 ción, no hay ninguna necesidad de que el látex resultante
 sea estable en condiciones diferentes de las producidas al
30 final del proceso de polimerización ya que este látex deja
 de existir como tal después de que el polímero pasa a solu-

1 ción por neutralización. Para facilitar esta conversión en
polímeros en solución, los polímeros preparados por polimeri-
zación en emulsión para uso como polímero en solución normal-
mente contiene una concentración más alta de grupos carboxi-
5 lo y una concentración más baja de monómeros decididamente
hidrófilos, v.g. acrilato de 2-etilhexilo, que las correspon-
dientes concentraciones en los polímeros preparados para uso
como polímeros en emulsión y no contienen compuestos di-,
tri- o tetra-vinílicos. Además, las enseñanzas anteriores
10 relativas a la elección de iniciadores cuando se preparan
estos últimos, es decir, el uso de un persulfato de metal
alcalino o amonio como único iniciador de la polimerización
o como uno de los constituyentes de un sistema iniciador mix-
to para evitar la formación de coágulos con el tiempo y bajo
15 diversas condiciones de pH, medio disolvente, etc, no son
aplicables cuando el polímero ha de ser convertido en un po-
límero en solución. Estos iniciadores pueden ser utilizados
cuando se prepara el polímero en solución por polimerización
en emulsión pero para ello son bastante adecuados los inicia-
20 dores peroxidados convencionales. De aquí que este método
ofrece una ventaja en este aspecto ya que se reduce la concen-
tración de contaminantes inorgánicos iónicos, v.g. iones sul-
fato, en la formulación de pintura. Puede agregarse al medio
de reacción un agente de transferencia de cadena o una mezcla
25 de estos agentes para limitar el peso molecular del polímero,
siendo estos agentes de transferencia de cadena generalmente
mercaptanos como dodecanotiol, bencenotiol, 1-octanotiol,
pentanotiol y butanotiol. Estos son materiales convencionales
empleados de forma convencional. El iniciador de la polimeri-
30 zación está constituido por una o más especies generadoras de

1 radicales libres, solubles en agua, como peróxido de hidró-
geno o los persulfatos, perboratos, paracetatos y percarbo-
natos de sodio, potasio o amonio y similares. Como es sabido,
5 estos iniciadores pueden ir asociados a sistemas activantes
tales como sistemas redox que pueden incorporar agentes re-
ductores suaves, como sulfitos y tiosulfitos y promotores de
la reacción redox como iones de los metales de transición.
Sin embargo, como se ha indicado antes, es conveniente mante-
ner una concentración baja de especies iónicas no poliméri-
10 cas en la formulación de pintura acabada con objeto de que
la película de pintura curada pueda presentar una resisten-
cia óptima al agua. Por lo tanto, se prefiere utilizar una
concentración mínima de sales inorgánicas opcionales como
15 sulfato ferroso, bisulfito sódico y similares. Los expertos
en este campo observarán que pueden utilizarse otros agentes
emulsionantes, iniciadores de la polimerización y agentes de
transferencia de cadena que sean compatibles con el sistema
de polimerización aquí requerido y con la consecución de pro-
piedades aceptables en la película de pintura curada.

20 (b) Preparación del copolímero en emulsión

El copolímero en emulsión puede prepararse utilizando
los procedimientos antes descritos para la preparación del
copolímero en emulsión en la parte (b) del primer método ge-
neral.

25 (c) Formulación de la pintura

La solución de polímero y el látex polimérico prepara-
dos de acuerdo con los procedimientos antes descritos pueden
ser posteriormente convertidos en una pintura utilizando los
procedimientos indicados anteriormente para la formulación de
30 una pintura en la parte (c) del primer método general.

1 (d) Empleo de aminas orgánicas

5 El uso de aminas orgánicas y las aminas que son adecuadas para este uso son en este método general los mismos anteriormente descritos con detalle en la parte (d) del primer método general.

(e) Catalizadores

10 El uso de catalizadores y los catalizadores adecuados para curar las resinas antes descritas e ilustradas más adelante son para este método general los mismos que los descritos con detalle en la parte (d) del primer método general.

(f) Codisolventes

15 El uso y la elección de codisolventes para uso con este método general pueden ser iguales a los descritos anteriormente en la parte (f) del primer método general.

15 DESCRIPCION DETALLADA DEL TERCER METODO GENERAL PARA LA PREPARACION DE LAS PINTURAS AQUI DESCRITAS

20 El tercer método general para la preparación de las pinturas aquí descritas es idéntico al primer método general descrito antes con detalle, salvo la diferencia de que la totalidad o una parte del agente tensoactivo, es decir del emulgente, empleado en preparar el polímero en emulsión es sustituido por un polímero estabilizante que es idéntico o similar al polímero en solución anteriormente descrito en el primero y segundo método generales y empleado como constituyente primario de las pinturas aquí descritas.

25 El polímero estabilizante del tercer y cuarto método generales contiene funciones carboxi y es soluble en la fase acuosa de estas dispersiones de pintura y o bien es igual al polímero en solución primario, antes descrito, o similar a dicho polímero en solución y compatible con el sistema. El pe-

30

1 so molecular promedio (\bar{M}_n) del polímero estabilizante puede
ser igual al del polímero en solución primario, es decir,
entre 3000 y 20.000 pero es aconsejable que sea de peso mo-
5. lecular menor que el polímero primario en solución. Prefe-
riblemente, el peso molecular promedio de este tercer polí-
mero está comprendido entre 3000 y 8000 aproximadamente. Su
Tg está comprendido entre -15° y 50°C . Cuando se utiliza el
polímero estabilizante en lugar del agente tensoactivo para
10 preparar el polímero en solución o el polímero en emulsión,
se emplea a una concentración comprendida aproximadamente en-
tre 0,2 y 10 y preferiblemente alrededor de 0,5 a 5 % en pe-
so, calculado sobre el peso del polímero que ha de ser tra-
tado.

15 El polímero estabilizante puede prepararse por varios
métodos como (1) el método utilizado para preparar el polí-
mero en solución del primer método general de preparación de
pinturas, es decir, polimerización en solución en un disolven-
te orgánico miscible o diluible con agua; (2) el método uti-
lizado para preparar el polímero en solución para el segundo
20 método general de preparación de pinturas, es decir, polime-
rización en emulsión empleando un emulgente o agente tenso-
activo; (3) polimerización en emulsión empleando en lugar de
un agente tensoactivo una pequeña cantidad del polímero de-
seado procedente de una preparación previa y (4) un método
25 de polimerización en emulsión descrito más adelante, que no
utiliza agente tensoactivo ni polímero soluble en agua en lu-
gar de aquél. En este último caso, se emplean agentes de
transferencia de cadena e iniciadores de la polimerización
convencionales, como se ha descrito antes para la preparación
30 de un polímero en solución por polimerización en emulsión. Se

1 agrega lentamente una mezcla de monómeros que incluye monó-
meros de función carboxilo y un agente de transferencia de
cadena a una mezcla agitada de iniciador y agua, mantenida
a una temperatura de reacción adecuada, v.g. entre 45 y 95°C.
5 Se prefiere agregar simultáneamente con la mezcla de monóme-
ros una cantidad adicional de iniciador de la polimerización
para mantener una concentración suficiente de iniciador du-
rante toda la polimerización. El látex polimérico así obte-
nido se filtra y neutraliza con amoniaco o una amina soluble
10 en agua para hacerlo soluble en agua. No se utiliza ningún
compuesto di-, tri- o tetra-vinílico en la preparación del
polímero estabilizante.

DESCRIPCION DETALLADA DEL CUARTO METODO GENERAL PARA LA PRE-
PARACION DE LAS PINTURAS AQUI DESCRITAS

15 El cuarto método general para la preparación de las
pinturas aquí descritas es idéntico al segundo método gene-
ral antes descrito con detalle, salvo la diferencia de que
la totalidad o parte del agente tensoactivo utilizado para
preparar el polímero en solución, el polímero en emulsión o,
20 preferiblemente, tanto el polímero en solución como el polí-
mero en emulsión, se sustituye por un polímero estabilizante
como el descrito anteriormente con detalle en el caso del
tercer método general.

25 Esta invención será comprendida mejor mediante los si-
guientes ejemplos ilustrativos:

EJEMPLO 1

30 Se prepara una composición de revestimiento curable
por el calor, adecuada para la aplicación como capa de acaba-
do de automóviles, a partir de (a) un látex acuoso de un co-
polímero acrílico, cuyo copolímero contiene acrilatos polifun-

1 cionales como monómeros constituyentes a una concentración
comprendida dentro de los límites indicados más adelante,
(b) una solución acuosa de un segundo copolímero acrílico y
(c) un agente reticulante de resina amínica, en la forma
5 descrita a continuación:

Etapas I. Preparación de látex de copolímero acrílico

	<u>Monómeros y aditivos</u>	<u>Partes en peso</u>
	Estireno	30.
	Metacrilato de butilo	50
10	Metacrilato de hidroxipropilo	18
	Acido acrílico	2
	Triacrilato de trimetilolpropano	3
	1-Pentanotiol	0,5
	Agua	73,3
15	Triton X-200 (1)	1,2
	Triton X-305 (2)	4,3
	Persulfato amónico	0,4
	<u>Carga del reactor</u>	
	Agua	49
20	Triton X-200	1,7
	Persulfato amónico	0,1

(1) Un producto de Rohm and Haas Company, caracterizado como agente tensoactivo aniónico conteniendo 28 % de componente activo descrito como la sal sódica de un alquil-aril-poliéster-sulfonato.

(2) Un producto de la Rohm and Haas Company, caracterizado como un agente tensoactivo no iónico conteniendo 70 % de componente activo descrito como un alquil-aril-poliéster-alcohol con un promedio de 30 unidades de óxido de etileno por molécula.

1 La carga del reactor se calienta a ebullición en una
vasija de reacción provista de agitador, refrigerante de
reflujo, tubo de entrada de nitrógeno, embudo de adición y
5 termómetro y después se enfría a $90 \pm 5^\circ\text{C}$ (puede agregarse
el persulfato amónico como una porción retrasada en solución
acuosa al 1 % antes de la adición de los monómeros emulsiona-
dos). La mezcla de monómeros se combina con los aditivos ci-
tados y se forma una emulsión por agitación. La emulsión de
10 monómeros se agrega continuamente a lo largo de un periodo
de 2 a 2,5 horas. La temperatura de la carga del reactor se
mantiene a $90 \pm 5^\circ\text{C}$ durante la adición de la emulsión de mo-
nómeros y también se mantiene durante 2 horas después de la
adición para permitir que prosiga la reacción. El látex así
15 obtenido se enfría a la temperatura ambiente, se filtra y se
formula como pintura en la forma descrita más adelante. El pe-
so molecular de la porción no reticulada del látex poliméri-
co así preparado (M_n) es alrededor de 10.000. Su temperatura
de transición vítrea, T_g , es alrededor de 52°C (calculada a
20 partir de la composición monomérica sin tener en cuenta el
peso molecular, como todos los valores de la T_g dados aquí).

Etapas II. Preparación del polímero acrílico soluble en agua

Se prepara un copolímero acrílico soluble en agua a par-
tir de los siguientes materiales:

	<u>Monómeros e iniciador</u>	<u>Partes en peso</u>
25	Estireno	20,0
	Metacrilato de hidroxipropilo	10,0
	Acido acrílico	8,0
	Metacrilato de butilo	37,0
30	Acrilato de 2-etilhexilo	20,0
	Metacrilato de metilo	5,0

1

Monómeros e iniciador

Partes en peso

Perbenzoato de t-butilo 3,0

Carga del reactor

5

2-(2-Butoxietoxi)etanol 43

10

La carga del reactor se calienta a 150°C en atmósfera de nitrógeno. La mezcla de monómeros e iniciador se agrega a lo largo de un periodo de 2 horas. La temperatura se mantiene a unos 150°C durante la adición de monómeros y durante 2 horas después de dicha adición. La solución de polímero obtenida se enfría a la temperatura ambiente, se neutraliza con un 90 % del peso equivalente calculado (basado en los comonomeros con función ácida) de dimetilaminoetanol y se reduce al 60 % de sólidos con agua. Este polímero tiene un peso molecular promedio (M_n) de 4000 aproximadamente y su Tg es alrededor de 14°C.

15

Etapa III. Formulación de la pintura

Se prepara una base de molino moliendo a guijarros los siguientes materiales:

20

Componentes

Partes en peso

Pigmento dióxido de titanio 12,2

Pigmento amarillo de ferrita 9,8

Solución de polímero de la Etapa II 14,5

2-(2-Butoxietoxi)etanol 2,6

25

Agua 2,4

Después se prepara un esmalte mezclando esta base de molino con los siguientes materiales.

30

	<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
1	Látex de la Etapa I	89,0
	Dimetilaminoetanol acuoso al 10 %	2,0
	Solución de polímero de la Etapa II	43,8
5	Cymel 30I (1)	25
	2-(2-Butoxi)etanol	7,5
	Agua	62,5

(1) Calidad comercial de hexametoximetilmelamina comercializada por la American Cyanamid Company.

10 El esmalte así obtenido se reduce con agua hasta una viscosidad de pulverización (alrededor de 20 segundos, cubeta Ford n° 4, según el método ASTM D-1200), se aplica a paneles de acero imprimados, es decir, paneles de acero dulce a los que se ha aplicado una capa de imprimación convencional para automóviles de tipo epoxi, por pulverización y se cura durante 20 minutos a 180°C. La película curada tiene un brillo a 20° de 80 aproximadamente, determinado por el método ASTM D-523. Esta película curada no presenta ningún cambio visible después de ser sumergida en agua a 32°C durante 240 horas. Esta película presenta excelente resistencia a los disolventes y esencialmente carece de defectos superficiales, es decir, de cráteres.

EJEMPLO 2

25 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 con la única diferencia de que en la preparación del polímero en emulsión de la Etapa I no se emplean monómeros polifuncionales. Las películas curadas presentan cráteres separados entre sí sobre todo el objeto pintado. Se estima que contiene por lo menos un cráter por cm².

30

EJEMPLO 3

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 con las siguientes diferencias: la emulsión de monómeros de la Etapa I se prepara a partir de los siguientes monómeros reaccionantes y todos los otros materiales empleados en la preparación del látex son iguales en clase y calidad a los del Ejemplo 1.

<u>Monómeros</u>	<u>Partes en peso</u>
Estireno	25
Metacrilato de butilo	30
Acrilato de 2-etilhexilo	20
Metacrilato de metilo	5
Metacrilato de hidroxipropilo	18
Acido acrílico	2
Triacrilato de trimetilolpropano	3

El peso molecular de la porción no reticulada de este polímero de látex (\bar{M}_n) es alrededor de 10.000 y tiene una temperatura de transición vítrea de 17°C aproximadamente. Se obtienen resultados esencialmente equivalentes a los del Ejemplo 1.

EJEMPLO 4

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 con la única diferencia de que, en la preparación del polímero en emulsión en la Etapa I, la emulsión de monómeros se prepara a partir de los siguientes monómeros reaccionantes, siendo todos los demás materiales empleados en la preparación del látex iguales en clase y cantidad a los de los Ejemplos 1 y 2.

1	<u>Monómeros</u>	<u>Partes en peso</u>
	Estireno	30
	Metacrilato de butilo	50
	Metacrilato de hidroxipropilo	18
5	Acido acrílico	2
	Triacrilato de trimetilolpropano	2
	Diacrilato de 1,6-hexanodiol	1

10 El esmalte, preparado de acuerdo con el Ejemplo 1, presenta excelente resistencia a los disolventes y esencialmente carece de defectos superficiales, es decir, de cráteres.

EJEMPLO 5

15 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 con la única diferencia de que, en la preparación del látex polimérico de la Etapa I, se emplean 2 partes de diacrilato de 1,6-hexanodiol en lugar de 3 partes de triacrilato de trimetilolpropano. Las propiedades físicas de la película de pintura resultante son esencialmente iguales; las películas cocidas están esencialmente exentas de defectos superficiales.

EJEMPLO 6

20 Se repite el procedimiento del Ejemplo 4 a excepción de que se formula una pintura siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1 y utilizando los siguientes componentes:

25	<u>Componentes</u>	<u>Partes en peso</u>
	Látex del Ejemplo 4	89
	Dimetilaminoetanol acuoso al 10 %	2
	Solución de polímero de la Etapa II, Ej. 1	43,8
	Base de molino amarilla de la Etapa III, Ejemplo 1	41,5
30	Melamina butilada (1)	35,7
	Agua (2)	68

1 (1) 70 % de sólidos en butanol, manufacturado por Ford Motor Company, producto n° A35130.

(2) Es preferible retener por lo menos la mayor parte del agua y agregarla al final de la formulación.

5 El esmalte así obtenido se reduce con agua hasta la viscosidad de pulverización, se aplica por pulverización a paneles de acero imprimados, es decir, paneles de acero dulce a los que se ha aplicado una imprimación convencional para automóviles de tipo epoxi y se cura durante 20 minutos a 10 135°C. La película curada tiene un brillo a 20° de 75 como mínimo, determinado por el método ASTM D-523. Esta película no presenta ninguna variación visible después de sumergirla en agua a 32°C durante 240 horas. La película presenta excelente resistencia a los disolventes y está esencialmente 15 exenta de defectos superficiales, es decir, de cráteres.

EJEMPLO 7

Se prepara una serie de látex como en el Ejemplo 1. Los materiales empleados en la preparación de estos látex se indican a continuación:

20

Materiales	Designación del polímero y partes en peso							
	A	B	C	D	E	F	G	H
Estireno	30	30	30	30	30	30	30	30
Metacrilato de butilo	50	50	50	50	50	50	50	50
25 Metacrilato de hidroxipropilo	18	18	18	18	18	18	18	18
Acido acrílico	2	2	-	-	2	2	2	2
Acido metacrílico	-	-	2	-	-	-	-	-
Triton X-200	1,2	1,2	1,2	1,2	-	1,2	1,2	1,2
Triton X-305	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
30 EP 110 (1)	-	-	-	-	1,3	-	-	-

1

Materiales	Designación del polímero y partes en peso							
	A	B	C	D	E	F	G	H
Diacrilato de 1,6-hexanodiol	1,5	1,8	2	2	2	-	-	-
Trimetacrilato de trimetilolpropano	-	-	-	-	-	6	-	-
Tetrametacrilato de pentaeritritol	-	-	-	-	-	-	3	4

5

(1) Agente tensoactivo aniónico comercializado por GAF Corporation, solución acuosa al 30 % de sólidos que contienen sales amónicas del agente tensoactivo alquilfenoxipoli-etilenoxietanol.

10

Las pinturas formuladas a partir de estos látex de acuerdo con los procedimientos del Ejemplo 1 forman películas esencialmente exentas de cráteres.

EJEMPLO 8

15

Se repite la serie del Ejemplo 7 con la diferencia de que, en la preparación de la emulsión de la Etapa I, la emulsión de monómeros se prepara a partir de los siguientes monómeros reaccionantes:

20

Materiales	Designación del polímero y partes en peso							
	A	B	C	D	E	F	G	H
Estireno	25	25	25	25	25	25	25	25
Metacrilato de butilo	30	30	30	30	30	30	30	30
Acrilato de 2-etilhexilo	20	20	20	20	20	20	20	20
Metacrilato de metilo	5	5	5	5	5	5	5	5
Metacrilato de hidroxipropilo	18	18	18	18	18	18	18	18
Acido acrílico	-	2	2	2	2	2	2	-
Acido metacrílico	2	-	-	-	-	-	-	-
Diacrilato de 1,6-hexanodiol	2	1	1,5	1,8	-	-	-	2
Trimetilacrilato de trimetilolpropano	-	-	-	-	6	-	-	-

30

1

Materiales	Designación del polímero y partes en peso							
	A	B	C	D	E	F	G	H
Triacrilato de trimetilolpropano	-	2	-	-	-	-	-	-
Tetrametacrilato de pentaeritritol	-	-	-	-	-	3	4	-

5

Las pinturas formuladas a partir de estos látex de acuerdo con los procedimientos del Ejemplo 1 forman películas esencialmente exentas de cráteres.

EJEMPLO 9

10

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 con la única diferencia de que, en la formulación de pintura en la Etapa III, se emplean 25 partes de Cymel 300 en lugar de Cymel 301 (Cymel 300 es también una calidad comercial de hexametoximetil-melamina, un producto de la American Cyanamid Company). La pintura así obtenida se diluye con agua hasta una viscosidad pulverizable y se pulveriza sobre paneles de acero imprimados como antes. Las propiedades físicas de la película de pintura resultante son esencialmente iguales a las descritas en el Ejemplo 1, especialmente sin defectos superficiales.

15

20

EJEMPLO 10

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 con la diferencia de que la relación de polímero obtenido a partir del látex de la Etapa I al polímero en solución de la Etapa II se modifica como sigue:

25

	Designación del polímero y partes en peso						
	A	B	C	D	E	F	G
polímero del látex	85	75	70	65	50	35	25
polímero de la solución	15	25	30	35	50	65	75

30

Los revestimientos C, D, E y F presentan un brillo aceptable, es decir, igual o superior a 70 a 20° y aceptable

1 aspecto. Los revestimientos A y B presentan menos brillo y
cierta aspereza superficial. El revestimiento G presenta un
brillo excelente pero una mayor tendencia a desprenderse du-
5 rante la aplicación por pulverización y considerablemente
más borboteo del disolvente durante el curado para un espe-
sor de película dado que los revestimientos A-F.

EJEMPLO 11

Se repite el procedimiento del Ejemplo 5 con la dife-
10 rencia de que la resina soluble en agua se prepara a partir
de los siguientes materiales:

<u>Mezcla de monómeros e iniciador</u>	<u>Partes en peso</u>
estireno	30
metacrilato de butilo	50
metacrilato de hidroxipropilo	8
15 ácido acrílico	10
perbenzoato de t-butilo	5
<u>carga del reactor</u>	
2-(2-butoxi)etanol	43

20 El polímero así obtenido tiene un peso molecular
medio (\bar{M}_n) de 3500 aproximadamente y su T_g es alrededor de
59°C.

25 La pintura así obtenida presenta excelentes propieda-
des de resistencia y está exenta de defectos superficiales
visibles, es decir, de cráteres. La absorción de suciedad en
el interior de la estufa de curado durante la cocción se redu-
ce considerablemente en relación con la de revestimientos com-
parables que no contienen monómeros polifuncionales en el po-
límico de látex.

30

1

EJEMPLO 12

En este ejemplo y en el 13, se preparan la resina en solución y la resina en emulsión por polimerización en emulsión. Las pinturas así preparadas están exentas de disolventes orgánicos a no ser que se agregue dicho disolvente deliberadamente.

5

Etapas I. Preparación del polímero en solución

Se prepara un copolímero acrílico soluble en la fase acuosa de la pintura a base de agua de la que más tarde forma parte, a partir de los siguientes materiales en la forma descrita más adelante:

10

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
Metacrilato de metilo	45,0
Acido metacrílico	15,0
15 Acrilato de butilo	40,0
Agua	90,0
Triton X-200 (1)	1,15
Triton X-305 (2)	3,58
Persulfato potásico	0,4
20 1-Octanotiol	1,5
<u>Carga del reactor</u>	
Triton X-200 (1)	1,67
Persulfato potásico	0,1
Agua	60,0

15

20

25

(1) Definido en el Ejemplo 1

(2) Definido en el Ejemplo 1.

La carga del reactor se calienta gradualmente hasta ebullición y después se enfría a 95°C. Se forma una emulsión de monómeros a partir de los materiales antes citados por mezcla y agitación. La emulsión de monómeros se agrega a la

30

1 carga del reactor caliente a lo largo de un periodo de 2 ho-
ras. La temperatura se mantiene a $95 \pm 5^\circ\text{C}$ durante toda la
adición del monómero y durante 2 horas después de completa-
da la adición. Se agrega el 2-(dimetilamino)etanol en una
5 cantidad químicamente equivalente al monómero ácido incorpo-
rado al polímero y el contenido en sólido se reduce con
agua al 30 % en peso. El peso molecular del polímero (\bar{M}_n) es
alrededor de 5000 y la Tg calculada es de 25°C .

10 Etapa II. Formulación de pintura exenta de disolvente orgá-
nico

Se prepara una base de molino mediante molienda a gui-
jarros de los siguientes materiales:

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
Pigmento dióxido de titanio	12,2
Pigmento amarillo de ferrita	9,8
Solución de polímero de la Etapa I	30,0
Agua	5,0

20 Se formula un esmalte mezclando entre sí los siguien-
tes materiales:

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
Látex del Ejemplo 1	89,0
Dimetilaminoetanol acuoso al 10 %	2,0
Solución de polímero de la Etapa I	86,7
25 Cymel 301	25,0
Agua	46,0

30 La viscosidad de la pintura se ajusta a unos 20 se-
gundos (cubeta Ford n° 4) y se pulveriza sobre paneles de
acero imprimados. Los paneles se cuecen durante 25 minutos.
La temperatura de cocción al principio es de 80°C . Esta tem-

1 temperatura se aumenta gradualmente hasta 180°C y se mantiene
en ese valor durante un periodo de 10 minutos. Los paneles
resultantes presentan un revestimiento de excelente brillo
5 y aspecto y buena resistencia a los disolventes orgánicos
(exposición al xileno durante 1 minuto). El aspecto y la
dureza de estos revestimientos no se alteran visiblemente
cuando se sumergen en agua a 32°C.

EJEMPLO 13

10 Se prepara una serie de polímeros diluibles con agua
siguiendo el procedimiento de la Etapa I del Ejemplo 12 y
se emplean en lugar del polímero diluido con agua de la Etapa
I, Ejemplo 12, en la pintura al agua descrita en el Ejem-
plo 12. Se obtienen resultados esencialmente equivalentes.
15 Los materiales empleados en la preparación de estos "políme-
ros en solución" y los pesos moleculares y la temperatura
de transición vítrea de los copolímeros resultantes están
indicados a continuación.

Materiales	Designación del polímero		
	A	B	C
Estireno	25	-	-
Metacrilato de metilo	-	45	35
Acido metacrílico	15	15	15
Acrilato de butilo	25	40	50
25 Metacrilato de butilo	35	-	-
Triton X-200	2,8	2,8	2,8
Triton X-305	3,6	3,6	3,6
1-Octanotiol	1,5	2	1,5
(\bar{M}_n)	5400	4000	5400
30 Tg °C	16	25	8

1

5

10

15

20

25

30

Los siguientes ejemplos ilustran las realizaciones de un método donde las pinturas de esta invención se preparan sustituyendo el agente tensoactivo utilizado en los ejemplos anteriores por un polímero estabilizante que es un polímero en solución, es decir, un polímero que es soluble en la fase acuosa de la pintura al agua. Como se ha mencionado anteriormente, este polímero estabilizante puede ser igual al polímero en solución que es un constituyente primario de la pintura o puede ser diferente de aquél siempre que sea reticulable con otro polímero o agente reticulante en el sistema y que por lo demás sea compatible con el sistema. El peso molecular promedio del polímero estabilizante puede ser igual al del polímero en solución primario pero preferiblemente tiene un peso molecular más bajo y todavía mejor tiene un peso molecular promedio (\bar{M}_n) comprendido entre 3000 y 8000 aproximadamente. El polímero estabilizante normalmente se encuentra en una proporción comprendida entre 0,5 y 10 % en peso aproximadamente, calculada sobre los pesos combinados de polímeros polimerizados en emulsión en la pintura.

EJEMPLO 14

Se prepara una pintura al agua a partir de los siguientes materiales:

Etapa I. Preparación del polímero estabilizante

En un reactor se cargan 200 partes de agua. La carga del reactor se calienta a ebullición y después se enfría a 95°C. A la carga del reactor se agrega la Solución A, una solución de 0,1 partes de persulfato amónico en 0,8 partes de agua. Se prepara otra solución, denominada en lo que sigue Solución B, a partir de 0,4 partes de persulfato amónico

1 en 2,5 partes de agua. Se forma una mezcla de monómero reac-
cionante y agente de transferencia de cadena a partir de los
siguientes materiales:

5	<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
	Metacrilato de metilo	35
	Acido metacrílico	15
	Acrilato de butilo	50
	1-Octanotiol	2

10 La mezcla de monómeros y la Solución B se cargan si-
multáneamente en el reactor mediante la adición por incremen-
tos a lo largo de un periodo de 2 horas. La temperatura de
la mezcla de reacción se mantiene durante 3 horas después
de la adición de la última de las sustancias reaccionantes.
15 El látex así obtenido se enfría a la temperatura ambiente y
se filtra. El polímero así obtenido, en adelante denominado
polímero estabilizante I, se neutraliza después con 2-(dime-
tilamino)etanol en cantidad equivalente al contenido en mo-
nómero ácido del polímero. Se obtiene una solución transpa-
rente.

20 Etapa II. Preparación del polímero en emulsión

Se produce un polímero en emulsión preparando prime-
ro la siguiente mezcla: (1) en un reactor se cargan 200 par-
tes de agua y 4,25 partes del polímero estabilizante de la
Etapa I; (2) se mezclan íntimamente los siguientes materiales:

25	<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
	Estireno	20,0
	Acido metacrílico	15,0
	Acrilato de butilo	55,0
	Metacrilato de butilo	10,0
	Diacrilato de 1,6-hexanodiol	2

30 (3) Se disuelven 0,5 partes de persulfato amónico en

1 2,5 partes de agua. Después de haber preparado estas mezclas,
el polímero en emulsión se prepara utilizando el procedi-
5 miento y las condiciones empleadas para preparar el polímero
estabilizante de la Etapa I. En este caso, el orden de adi-
ción de los cuatro componentes antes citados es el siguien-
te: Se agrega (4) a (1) en el reactor y después se añaden
simultáneamente (2) y (3) a la mezcla de (1) y (4).

Etapa III. Preparación del polímero en solución

10 Se repiten el procedimiento y las etapas de la Eta-
pa II de este ejemplo, empleando los siguientes monómeros
reaccionantes:

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
Metacrilato de metilo	35
Acido metacrílico	15
15 Acrilato de butilo	50
1-Octanotiol	2

Después de enfriar y filtrar este látex, se neutra-
liza con 2-(dimetilamino)etanol en una cantidad equivalente
al constituyente ácido metacrílico del polímero.

20 Etapa IV. Preparación de esmalte al agua híbrido, exento de
agente tensoactivo y exento de disolvente orgánico

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
Polímero en solución de la Etapa III	28,4
25 Cymel 300	6,5
Dióxido de titanio	16,1
Água	6,4

Los materiales anteriores se muelen a bolas durante
16 horas y se mezclan (diluyen) con los siguientes materiales:

30

1

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
Látex de la Etapa II (incluye el polímero en emulsión y el polímero estabilizante I)	32,5

2-(dimetilamino) etanol acuoso al 10% 9,6

5

La viscosidad de la pintura se ajusta a 17-20 segundos (cubeta Ford n° 4) y se pulveriza sobre paneles de acero imprimados. Los paneles se cuecen durante 25 minutos. La temperatura de cocción al principio es de 80°C. Esta se eleva gradualmente hasta 180°C y se mantiene en ese valor durante un periodo de 10 minutos. Los paneles resultantes presentan un revestimiento de excelente brillo y excelente resistencia a los disolventes orgánicos (exposición de 1 minuto al xileno). El aspecto y la dureza son excelentes y no se observa ningún cambio advertible cuando se sumerge en agua a 32°C.

10

15

EJEMPLO 15

Se prepara un esmalte al agua a partir de los siguientes materiales:

20

Etapa I. Preparación de látex (incluye el polímero estabilizante y el polímero en emulsión)

1. En un reactor se cargan 127 partes de agua y 2 partes del polímero estabilizante preparado en la Etapa I del Ejemplo 14.

25

2. Se mezclan íntimamente los siguientes monómeros reaccionantes y el agente de transferencia de cadena.

30

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
Estireno	20,0
Metacrilato de hidroxipropilo	14,0
Acido metacrílico	6,0
Acrilato de butilo	30,0

1

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
Metacrilato de butilo	30,0
Diacrilato de 1,6-hexanodiol	1,8
1-Octanotiol	0,6

5

3. Se disuelven 0,5 partes de persulfato amónico en 16,7 partes de agua.

4. Se disuelven 0,1 partes de persulfato amónico en 16,7 partes de agua.

10

La carga del reactor se calienta a ebullición y después se enfría a 95°C. Después de haber cargado la solución de (4) en el reactor, se añaden al medio de reacción 0,45 partes de la mezcla de monómeros de (2) y la temperatura se mantiene a 95°C sin añadir más sustancia reaccionante durante 15 minutos. Se agrega poco a poco y simultáneamente con la solución de (3), durante un periodo de 2-3 horas, la porción restante de la mezcla de monómeros mientras se mantiene la temperatura en el mismo valor. Una vez completada la adición de los monómeros, la temperatura se mantiene a 95°C durante 2 horas. El látex así obtenido se enfría y filtra.

15

20

Etapas II. Formulación del revestimiento.

El látex obtenido en la Etapa I de este ejemplo se emplea en lugar del látex de la Etapa II del Ejemplo 14 y se preparará un esmalte al agua utilizando el procedimiento y los otros ingredientes empleados para preparar el esmalte al agua del Ejemplo 14.

25

EJEMPLO 16

Se repite el procedimiento del Ejemplo 14 con la diferencia de que la resina en solución (Etapa III) se prepara a partir de los siguientes materiales:

30

1

1. Se cargan en el reactor 119 partes de agua y 1,8 partes del polímero estabilizante preparado en la Etapa I del Ejemplo 14.

5

2. Se mezclan íntimamente los siguientes monómeros reaccionantes del agente de transferencia de cadena.

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
Metacrilato de butilo	10,0
Metacrilato de metilo	35,0
Acido metacrílico	15,0
Acrilato de butilo	40,0
1-Octanotiol	1,5

10

3. Se disuelven 0,5 partes de persulfato amónico en 25 partes de agua.

15

4. Se disuelven 0,2 partes de persulfato amónico en 5 partes de agua.

Después de realizar el procedimiento de preparación del látex del Ejemplo 14 y enfriar y filtrar el látex resultante, el polímero se neutraliza con una amina soluble en agua como en los ejemplos anteriores.

20

EJEMPLO 17

Se prepara un esmalte al agua híbrido, exento de agente tensoactivo y conteniendo disolvente orgánico, empleando los procedimientos de formulación de la Etapa IV del Ejemplo 14, con las siguientes diferencias:

25

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
Polímero en solución del Ejemplo 1, Etapa II	16
Cymel 301 (1)	7,0
Dióxido de titanio	17,4
Isopropanol	2,8

30

1

Materiales

Partes en peso

n-Butanol	3,5
Látex del Ejemplo 14, Etapa II (polímero en emulsión más polímero estabilizante I)	3,5
2-(Dimetilamino)etanol acuoso al 10 %	22
(1) Definido en el Ejemplo 1.	

5

10

Cuando el esmalte se ajusta con agua a una viscosidad de 20 segundos (cubeta Ford n° 4) se pulveriza de forma convencional sobre paneles de acero imprimados y se cuece durante 30 minutos. La temperatura de cocción inicial es de 80°C. Esta temperatura se eleva gradualmente hasta 180°C y se mantiene en ese valor durante por lo menos 10 de los 30 minutos.

15

EJEMPLO 18

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 con la única diferencia de que en lugar del agente reticulante amínico comercial (Cymel 300) de resinas, se utiliza una cantidad químicamente equivalente de una resina de urea-formaldehído preparada a partir de los siguientes materiales y en la siguiente forma, obteniéndose resultados comparables:

20

Preparación de la resina de urea-formaldehído

25

En un matraz de 3 bocas y 1 litro de capacidad, provisto de refrigerante de reflujo, termómetro y agitador, se introducen 243 g de formaldehído acuoso al 37 % y 4-6 g de hidróxido amónico concentrado para llevar el pH a 7,5-8,5. Se agregan con agitación 60 g de urea y la mezcla se calienta a 100°C durante un periodo de una hora mediante una manta de calefacción. Esta temperatura se mantiene durante 10,5 horas y después se añaden 64 g de metanol seguidos de ácido fosfórico suficiente para llevar el pH a 5,5. La mez-

30

1
cla de reacción se agita durante una hora. El agua puede ser separada calentando a 60-70°C bajo la presión de la trompa de agua de 100-200 mm. La resina puede ser disuelta en alcohol isopropílico para formar una solución al 60 %.

5
EJEMPLO 19

Se repite el procedimiento del Ejemplo 4 con la única diferencia de que la parte en peso del acrilato de 1,6-hexanodiol de la Etapa I se sustituye por 1 parte en peso de divinilbenceno y se obtienen resultados comparables.

10 El término "partes" en el sentido utilizado aquí sin ninguna otra designación se refiere a "partes en peso".

15 El término "monómero acrílico" significa ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico y un alcohol monohídrico C₁-C₈, v.g. acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de hexilo y acrilato de 2-etilhexilo; ésteres de ácido metacrílico y un alcohol monohídrico C₁-C₈, v.g. metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, metacrilato de hexilo y metacrilato de 2-etilhexilo; acrilatos de hidroxialquilo, v.g. acrilato de hidroxietilo y acrilato de hidroxipropilo; metacrilatos de hidroxialquilo, v.g. metacrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo; acrilamida, metacrilamida; metilolacrilamidas, v.g. N-metilolacrilamida; metilolmetacrilamidas, v.g. N-metilolmetacrilamida; éteres alquílicos de metilolacrilamidas, v.g. N-isobutoximetilolacrilamida y éteres alquílicos de metilolmetacrilamidas, v.g. N-isobutoximetilolmetacrilamida.

20
25
30 El término "copolímero de monómeros acrílicos" significa un polímero de por lo menos dos monómeros monoetilénicamente insaturados diferentes, de los cuales más de 50 moles por ciento son monómeros acrílicos.

1

5

10

15

20

25

30

El término "disolvente orgánico diluible con agua" significa un disolvente orgánico o mezcla de disolventes orgánicos que es miscible con agua o se mezcla con agua hasta una concentración de como mínimo un volumen de disolvente por tres volúmenes de agua sin separación de fases. Normalmente, este disolvente, cuando se encuentra presente en la pintura, entra a formar parte de la misma mediante su empleo en la preparación de la resina en solución, como se ha descrito antes. En este tipo de realización, el polímero en solución, naturalmente, es soluble en el disolvente. En otra realización, puede ser agregado independientemente si así se desea. En este último caso, el polímero en solución puede no ser totalmente soluble en el disolvente.

Aunque aquí se han descrito lo que en la actualidad se consideran las realizaciones preferidas de la invención, resultará evidente a los expertos en este campo que pueden introducirse modificaciones y cambios en las realizaciones ilustrativas sin apartarse de la esencia de la invención. Por lo tanto, se sobreentiende que las realizaciones son ilustrativas y no restrictivas de la invención, cuyo alcance está definido en las reivindicaciones del apéndice y todas las modificaciones que caigan dentro del significado y límites de equivalencia de las reivindicaciones se pretende que queden incluidas aquí.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1.- Mejoras en un procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de pintura en la que un polímero con función carboxi es por lo menos parcialmente neutra

1 lizado con una amina soluble en agua y dispersado con un
agente reticulante de resina amínica seleccionada entre
resinas de melamina-formaldehído y resinas de urea-formal-
dehído en una solución acuosa de agua y una amina soluble
5 en agua, que comprende preparar un polímero en solución y
un polímero en emulsión mediante reacción de polimerización
por radicales libres de los correspondientes monómeros, a
una temperatura comprendida entre 45°C y la temperatura de
reflujo, en agua y/o un disolvente orgánico miscible o
10 diluible con el agua y, opcionalmente, en presencia de un
agente tensoactivo y/o un polímero estabilizante que es
idéntico o similar al polímero en solución, cuya mejora
consiste en que los componentes formadores de película
de dicha dispersión de pintura, excluida la resina
15 amínica, están constituidos por una combinación de:

I. alrededor de 30-70 partes en peso de un polímero en
solución que es un copolímero con función carboxi de
monómeros acrílicos que:

20 A. está por lo menos parcialmente neutralizado con
una amina soluble en agua,

B. es esencialmente soluble en dicha solución acuosa,

C. tiene un peso molecular promedio (M_n) comprendido
entre 3000 y 20.000 aproximadamente y

25 D. tiene una Tg comprendida entre -15°C y 50°C y

II. alrededor de 70 a 30 partes en peso de un polímero en
emulsión seleccionado entre copolímeros de monómeros
acrílicos con función carboxi, función hidroxí y función
carboxi e hidroxí, estando formados los monómeros cons-
tituyentes de dicho polímero en emulsión por:

30

Prey

1

A. alrededor de 98 a 99,5 moles por ciento de monómeros monoetilénicamente insaturados constituidos esencialmente por acrilatos, metacrilatos, ácido acrílico, ácido metacrílico e hidrocarburos vinílicos y

5

B. alrededor de 0,5 a 2 moles por ciento de monómeros poliolefinicamente insaturados, constituidos esencialmente por diacrilatos, dimetacrilatos, triacrilatos, trimetacrilatos, tetraacrilatos, tetrametacrilatos e hidrocarburos divinílicos que:

10

(1) es esencialmente insoluble en dicha solución acuosa

(2) tiene una Tg comprendida entre -15°C y 50°C y

15

(3) tiene una distribución de pesos moleculares bimodal y comprende

(a) una fracción no reticulada con un peso molecular promedio (M_n) comprendido entre 300 y 20.000 aproximadamente y

20

(b) una fracción reticulada que constituye un gel, y donde dicho agente reticulante de resina amínica se encuentra en una proporción comprendida aproximadamente entre 15 y 35 % en peso de la suma de los pesos de dicho polímero en solución y dicho polímero en emulsión.

25

2.- Mejoras según la reivindicación 1, donde la fracción reticulada del polímero en emulsión tiene un peso molecular efectivamente infinito.

30

3.- Mejoras según la reivindicación 1, donde el contenido en agua de la dispersión está comprendido entre aproximadamente 50 y 65 % del peso de la misma y el valor

RG

1 del pH entre 7 y 10, y la dispersión es adecuada para la aplicación de pintura por pulverización.

5 4.- Mejoras según la reivindicación 3, donde alrededor de 5 a 20 % en volumen del agua de dicha dispersión es desplazado por un volumen igual de un disolvente orgánico esencialmente no ionizable de dicha resina en solución.

5.- Mejoras según la reivindicación 4, donde el disolvente orgánico es un alcohol.

10 6.- Mejoras según la reivindicación 1, donde además del polímero en solución y del polímero en emulsión la dispersión de pintura contiene un polímero estabilizante que es un copolímero acrílico con función carboxi, soluble en dicha solución acuosa, con un peso molecular promedio (\bar{M}_n) inferior al de dicho polímero en solución y presente en la dispersión acuosa en una proporción comprendida entre 0,01 y 10 partes en peso aproximadamente.

15 20 7.- Mejoras según la reivindicación 1, donde el polímero estabilizante es un copolímero con función carboxi de monómeros acrílicos, soluble en la solución acuosa, con un peso molecular promedio (\bar{M}_n) comprendido entre 3000 y 8000 aproximadamente y presente en dicha dispersión acuosa en una proporción comprendida entre 0,025 y 5 partes en peso aproximadamente.

25 30 8.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: " MEJORAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA DISPERSION ACUOSA DE PINTURA ".

R₉

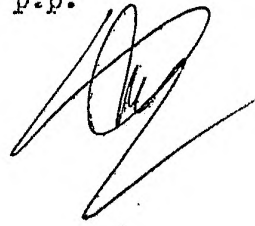
1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria Descriptiva que consta de cincuenta páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 9 de Septiembre de 1977

BERNARDO UNGRIA
P.p.



10

15

20

25

30

