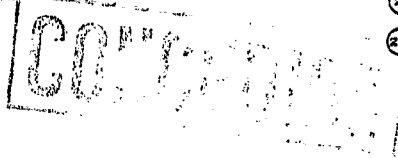


MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA



19 ES	11 NUMERO	10 A1
21	465.248	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	20-12-77.	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
53021/76	20 diciembre 1976	INGLATERRA.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COSF	

54 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN COPOLIMERO DE CLORURO DE VINILIDENO.

71 SOLICITANTE (S)

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra.

72 INVENTOR (ES)

ANTHONY JOSEPH BURGESS., DAVID LAWRENCE GARDNER.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

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

20 JUL. 1978

Esta invención se refiere a un procedimiento de obtención de copolímeros útiles en composiciones de revestimiento superficial, de base acuosa.

5 El procedimiento de la presente invención comprende polimerizar (i) cloruro de vinilideno (ii) cloruro de vinilo, (iii) uno o más acrilatos de alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono en el grupo alquilo y/o uno o más metacrilatos de alquilo que tienen de 2 a 12 átomos de carbono en el grupo alquilo y (iv) uno o más ácidos carboxílicos alifáticos alfa-beta-insaturados, siendo la proporción de cloruro de vinilideno de 10 65 a 90 partes en peso, siendo la proporción de dichos acrilatos y/o metacrilatos de alquilo de 2 a 15 partes en peso y siendo la proporción de dichos ácidos carboxílicos es de 0,2 a 8 partes en peso, por 100 partes en peso del cloruro de vinilideno y 15 cloruro de vinilo total.

Un látex con base acuosa que comprende uno o más copolímeros, obtenidos según la presente invención, forma películas estables que tienen excelentes propiedades protectoras sobre una variedad de sustratos (especialmente sustratos metálicos 20 por ejemplo acero), teniendo las películas buena resistencia química, baja permeabilidad al vapor de agua y siendo compatibles con la mayoría de los pigmentos anticorrosivos.

La proporción de cloruro de vinilideno es con preferencia de 70 a 80 partes en peso por 100 partes en peso del cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo total. 25

La proporción de dicho acrilato (s) y/o metacrilato (s) de alquilo es con preferencia de 4 a 10 partes en peso por 100 partes en peso del cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo total. 30

La proporción de los ácidos carboxílicos en con

preferencia del 1 a 4 partes en peso por 100 partes en peso del cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo total.

El acrilato de alquilo preferido es acrilato de 2-etilhexilo; otros acrilatos de alquilo pueden utilizarse, incluyendo acrilato de metilo y butil acrilato de butilo; los metacrilatos de alquilo que pueden utilizarse incluyen metacrilato de butilo metacrilato de 2-etilhexilo.

El ácido carboxílico preferido es ácido acrílico; pueden usarse otros ácidos carboxílicos que incluyen ácido metacrílico, ácido itacónico y ácido citracónico.

Los copolímeros preferidos son aquellos derivados de cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo, acrilato de 2-etilhexilo y ácido acrílico.

La copolimerización puede llevarse a cabo por técnicas de emulsión que involucran, por ejemplo, la copolimerización en un medio acuoso con ayuda de un iniciador de radicales libres y usualmente en presencia de un agente tensioactivo.

En un método preferido de copolimerización, por lo menos una porción mayor del componente de cloruro de vinilo (de preferencia la totalidad del componente de cloruro de vinilo) está presente en el recipiente de reacción desde el comienzo de la reacción, junto con una parte de los otros componentes monoméricos, introduciéndose las porciones restantes de los monómeros (de preferencia como mezcla de los mismos) durante el curso de la reacción.

La proporción del componente de acrilato y/o metacrilato de alquilo en la mezcla de reacción al comienzo de la reacción, es de preferencia inferior a la proporción del mismo en la mezcla introducida durante la reacción.

El látex de copolímero puede utilizarse directa-

mente como composición recubridora de superficie (o como un componente en la formulación de una composición recubridora de superficie, por ejemplo una composición de pintura).

5 El copolímero es de preferencia tal que el látex tiene una temperatura formadora de película mínima que esté por debajo de la gama de temperatura normal hallada durante al aplicación a un sustrato. De este modo, la temperatura formadora de película mínima está de preferencia por debajo de 30°C, por ejemplo de -10°C a 20°C, especialmente de 6°C a 15°C.

10 La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos. A menos que se indique lo contrario todas las partes y porcentajes se dan en peso.

EJEMPLO 1

15 Un látex acuoso de copolímero que contiene cloruro de vinilideno 69,9%, cloruro de vinilo 22,4%, acrilato de 2-etilhexilo 5,9%, y ácido acrílico 1,8%, fue preparado por copolimerización en autoclave a 60°C, usando laurilsulfato de sodio como agente tensioactivo, persulfato de amonio como iniciador y metabisulfito de sodio como activador. El peso del monómero de cloruro de vinilideno empleado fue 44,9 Kg.

20 115,5 Kg de látex con un contenido de sólidos de 53,8% fueron recuperados del-autoclave. El latex tenía una temperatura formadora de película mínima de 12°C. El latex, al neutralizarse a pH 7 con solución de amoníaco y espesado por la adición
25 de 0,2% de "Thickener LN" (GAF Corporation, USA), se aplicó a acero dúctil usando una varilla Meyer N°8. La película se dejó durante una noche y luego se aplicó un segundo recubrimiento de la misma manera. El panel revestido pasó 57,5 cm-Kg en el "Ensayo de impacto alternado Gardner". (ASTM D2794-69) y tenía excelente
30 adhesión (clasificación GTO de acuerdo con el ensayo ale-

mán standard DN 53151). Un panel recubierto de manera similar fue marcado a través del sustrato con un corte transversal y fue puesto en un gabimete de rociado salino (de acuerdo con BS 3900 parte F4 "Exposición a rocío salino continuo"). No se observaron
5 ampollas o corrosión causado por el corte transversal después de 4 semanas. Las películas hechas a partir del látex nuetralizado se ensayaron para determinar la permeabilidad al agua en un período de 2 semanas. Se halló que la permeabilidad era de $34 \text{ g/m}^2 / 0,00254 \text{ cm/día}$.

10 Una películs fundida sobre un panel de vidrio no mostro ningún signo de decoloración después de habérsela mantenido a una temperatura de 100°C durante 4 horas.

EJEMPLO 2

15 Un látex acuoso de copolímero que comprende cloruro de vinilideno 70,6%, cloruro de vinilo 23,3%, acrilato de 2-etilhexilo 4,0% y ácido acrílico 2,0%, fue preparado por un método similar al descrito en el ejemplo 1. El peso del monómero de cloruro de vinilideno empleado fue de 2134 g.

20 5300 g de látex con un contenido de sólidos de 49,9% fueron recuperados del autoclave. El látex tenía una temperatura formadora de película mínima de 15°C .

EJEMPLO 3

25 Un látex acuoso de copolímero que comprende cloruro de vinilideno 68,9%, cloruro de vinilo 21,9% acrilato de 2-etilhexilo 7,4% y ácido acrílico 1,8% fue preparado por un método similar al descrito en el ejemplo 1. El peso del monómero de cloruro de vinilideno empleado fue de 1885 g.

30 5000 g de látex de un contenido de sólidos de 42% p/p fueron separados del autoclave. El látex tenía una temperatura formadora de película mínima de 6°C .

EJEMPLO 4

Un látex acuoso de copolímero que comprende cloruro de vinilideno 68,1%, cloruro de vinilo 21,6%, acrilato de butilo 8,7% y ácido acrílico 1,6% fue preparado por un método similar al descrito en el ejemplo 1. El peso del monómero de cloruro de vinilideno empleado fue de 1702 g.

4685 g de látex con un contenido en sólidos de 49,2% fueron separados del autoclave. El látex tenía una temperatura formadora de película mínima de 18°C.

10 EJEMPLO 5 (Ejemplo Comparativo)

Como comparación se preparó un látex de copolímero por el método descrito en el ejemplo 1, excepto que las proporciones de los componentes monoméricos fueron las siguientes: cloruro de vinilideno 85%, cloruro de vinilo 7%, acrilato de 2-etilhexilo 6% y ácido acrílico 2%, (es decir el copolímero contenía 92,5 partes en peso de cloruro de vinilideno por 100 partes en peso de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo total).

Una película del copolímero fundida sobre un panel de vidrio mostró una grave decoloración después de haberse la mantenido a 100 °C durante 4 horas.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de obtención de un copolímero de cloruro de vinilideno, caracterizado porque comprende polimerizar (i) cloruro de vinilideno, (ii) cloruro de vinilo, (iii) uno o más acrilatos de alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono en el grupo alquilo y/o uno o más metacrilatos de alquilo que tienen de 2 a 12 átomos de carbono en el grupo alquilo y (iv) uno o más ácidos carboxílicos alifáticos alfa-beta-insaturados, siendo la proporción de cloruro de vinilideno de 65 a 90 partes en peso, y siendo la proporción de dichos acrilatos y/o metacrilatos de alquilo de 2 a 15 partes en peso y la proporción de dichos ácidos carboxílicos es de 0,2 a 8 partes en peso, por 100 partes en peso del cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo total.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el cloruro de vinilideno se polimeriza en una cantidad de 70 a 80 partes en peso por 100 partes en peso del cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo total.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque los acrilato (s) y/o metacrilato (s) de alquilo se polimerizan en una cantidad de 4 a 10 partes en peso por 100 partes en peso del cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo total.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los ácidos carboxílicos se polimerizan en una cantidad de 1 a 4 partes en peso por 100 partes en peso del cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo total.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se polimeriza acrilato de 2-etilhexilo como acrilato de alquilo.

80
100
17

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones precedentes, caracterizado porque se polimeriza meta-
crilato de butilo ó metacrilato de 2-etilhexilo como metacrilato.

5

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones precedentes, caracterizado porque se polimeriza ácido
carboxílico.

10

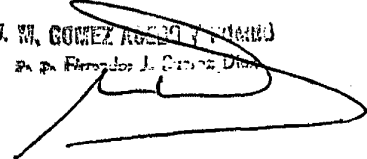
8.- Procedimiento de obtención de un copolímero
de cloruro de vinilideno, tal y como queda sustancialmente des-
crito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de siete hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid, a 1 ENE. 1978

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

V. W. GOMEZ AGUIRRE Y COMPAÑIA
P.º de Ferrador, 1, 28002, Madrid



109