

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 469.128	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION	

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

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 17122/77	(32) FECHA 25 de abril de 1977	(33) PAIS INGLATERRA
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B05D 1/08J	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(54) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UNA COMPOSICION DE REVESTIMIENTO PARA APLICACION POR PULVERIZACION SOBRE UN SUSTRATO.		
(71) SOLICITANTE (ES) IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra.		
(72) INVENTOR (ES) MALCOLM STUART ANDREW. ALAN JAMES BACKHOUSE.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO		

La presente invención se refiere a la aplicación de capas protectoras y decorativas sobre superficies, particularmente sobre superficies de carrocerías de automóviles.

5 Ya es conocido el empleo, especialmente en la industria automovilística, de composiciones de revestimiento que contienen pigmentos metálicos en escamas para recubrir superficies por pulverización. Este tipo de acabado se conoce como "acabado metálico de lujo" con el que se obtiene un efecto de reflexión de luz diferencial, según el ángulo de visión. Para maximizar este efecto de tono "flip", se requiere una formula-
10 ción cuidada de la composición de revestimiento en lo que concierne a la resina formadora de película y al medio líquido. Se pueden presentar dificultades al tratar de cumplir este objetivo y lograr a su vez un alto grado de lustre en el acabado final tal como exige generalmente la industria automovilística.
15 ca.

Se ha encontrado ahora que se obtiene un control mejorado de la orientación de un pigmento metálico en una composición de revestimiento del tipo solución, con lo que puede asegurarse un buen efecto "flip", cuando la composición incluye, además del polímero principal formador de película transportado en un diluyente líquido, una proporción de micropartículas de polímero de tipo específico que son insolubles en dicho diluyente.
20

Según la presente invención, se proporciona una composición de revestimiento adecuada para su aplicación por pulverización a un sustrato, que comprende:
25

- (A) un polímero formador de película, distinto de una resina de poliéster o de una resina alquídica;
- 30 (B) un diluyente líquido orgánico volátil en el que se trans-

porta el polímero (A);

(C) micropartículas de polímero, según la definición dada más adelante, que son insolubles y establemente dispersables en la combinación del polímero (A) y diluyente (B); y

5 (D) partículas metálicas de pigmentación dispersadas también en la combinación del polímero (A) y diluyente (B).

El constituyente (A) de polímero formador de película de la composición puede ser cualquiera de los polímeros conocidos y utilizados en las composiciones de recubrimiento, a
10 excepción de las resinas de poliéster y las resinas alquídicas.

Una clase particularmente útil de polímero consiste en los polímeros acrílicos de adición que son de uso corriente en la producción de revestimientos en la industria automovilística, es decir, polímeros o copolímeros de uno o más ésteres de alquilo de ácido acrílico o metacrílico, opcionalmente junto
15 con otros monómeros etilénicamente insaturados, tales como acetato de vinilo, acrilonitrilo o estireno. Estos polímeros pueden ser de tipo termoplástico o de tipo termoendurecible con reticulación. Los ésteres acrílicos adecuados para ambos tipos de polímeros, incluyen: metacrilato de metilo, metacrilato de
20 etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo u acrilato de 2-etilhexilo. Cuando se requiera que el polímero sea del tipo reticulante, los monómeros funcionales adecuados de utilizar además de los anteriores, incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, N-(alcoximetil) acrilamidas y N-(alcoximetil) metacrilamidas, en donde el grupo alcoxi puede ser, por
25 ejemplo, un grupo butoxi, acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo. La composición puede en ese caso contener también
30

un agente de reticulación, tal como una resina de melamina- for-
maldehído, y opcionalmente un catalizador para la reacción de
reticulación, como se describirá detalladamente más abajo. Cuan-
do se usa un agente de reticulación, para los fines de la pre-
5 sente descripción dicho reticulante es considerado como parte
del constituyente (A) formador de película.

Según una modalidad de la invención, el polímero (A)
formador de película se encuentra en un estado de dispersión
estable en el líquido diluyente (B), el cual en dicho caso se-
10 rá un no disolvente para el polímero. Los métodos para prepa-
rar dichas dispersiones poliméricas son bien conocidos en la
técnica y se consideran adicionalmente a continuación en coue-
xión con la producción de las micropartículas poliméricas (C).

En otra modalidad, el polímero (A) formador de pelí-
15 cula se disuelve en el diluyente (B); el polímero se puede pre-
parar entonces por polimerización en solución del monómero o
monómeros constituyentes, en presencia de catalizadores o ini-
ciadores adecuados, cuando sea necesario. Convenientemente,
la polimerización se puede efectuar en el mismo líquido orgáni-
20 co que constituye el diluyente (B) o en un líquido que ha de
formar parte del diluyente. Alternativamente, el polímero (A)
puede prepararse en una operación previa separada (por ejemplo,
por polimerización en emulsión acuosa del monómero) y disolver
se entonces en un líquido orgánico adecuado.

25 Según otra modalidad, el polímero (A) formador de pe-
lícula puede estar parcialmente en dispersión y parcialmente en
solución en el diluyente (B).

El constituyente (B) líquido orgánico volátil de la
composición puede ser cualquiera de los líquidos, o mezclas de
30 líquidos, utilizados convenientemente como disolventes de polí

meros en las composiciones de recubrimiento, como por ejemplo, hidrocarburos aromáticos tales como tolueno y xileno, y fracciones de petróleo de varias gamas de punto de ebullición que tienen un contenido aromático significativo, ésteres tales como acetato de butilo, diacetato de etilenglicol y acetato de 2-etoxietilo, cetonas tales como acetona y metilisobutilcetona, y alcoholes tal como alcohol butílico. El líquido o mezclas de líquidos elegidos como diluyente (B) dependerá de la naturaleza del polímero (A) formador de película, de acuerdo con los principios ya conocidos en la técnica de los recubrimientos, para que el polímero sea soluble o insoluble en el diluyente, según se requiera.

Las micropartículas de polímero (C) presentes en la composición son partículas de polímero de dimensiones coloidales, con un diámetro de 0,01 a 10 micras, que son insolubles en la combinación del polímero (A) y diluyente (B), y que son dispersadas establemente en dicha combinación (en el sentido de que no experimentan floculación o agregación) como consecuencia del método de su preparación. Este método implica dos etapas esenciales: (i) la polimerización del monómero, del cual se derivan las micropartículas, en un líquido inerte en el cual es insoluble el polímero resultante, y bajo condiciones tales que el polímero se obtiene en un estado de dispersión estable, y (ii) la ulterior polimerización, en el mismo líquido inerte y en presencia de las micropartículas formadas en la primera etapa, de monómero que da lugar a un segundo polímero que es compatible con el polímero (A) formador de película y soluble en la combinación de polímero (A) y diluyente (B). El segundo polímero, que por conveniencia se denominará aquí polímero "auxiliar", puede ser soluble o insoluble en el

líquido inerte en cuestión, en función del monómero o monómeros de los cuales se deriva.

La insolubilidad de las micropartículas en la combinación del polímero (A) formador de película y diluyente (B) se puede lograr mediante una selección adecuada de la composición del polímero de las micropartículas, es decir, el polímero puede ser uno inherentemente insoluble en dicha combinación, pero preferentemente se logra introduciendo un grado suficiente de reticulación en un polímero que, si no está reticulado, es de hecho soluble en la combinación de polímero (A) y diluyente (B). Cuando se logra la insolubilidad de las micropartículas a través de reticulación, se prefiere que el grado de reticulación obtenido no sea mayor que el necesario para volver insoluble al polímero. La insolubilidad de las micropartículas en la combinación de polímero (A) y diluyente (B) se puede verificar por medio de la prueba siguiente. Se agitan las micropartículas (1 parte en peso) durante 30 minutos con el diluyente (B) (100 partes en peso); la suspensión se centrifuga luego a 17.000 rpm durante 30 minutos. Se decanta el líquido sobrenadante y se seca el polímero residual durante 30 minutos a 150°C, tras lo cual se compara el peso con el peso original de las micropartículas. Puede resultar difícil realizar esta prueba en los casos en que la densidad específica del diluyente se aproxima o es mayor al de las micropartículas, pero esos diluyentes (por ejemplo, disolventes clorados) no se utilizan normalmente en las composiciones consideradas. Cuando el resultado de esta prueba indica que las micropartículas son aceptablemente insolubles en el diluyente (B) por sí solo, se puede asumir que las partículas serán por lo menos igualmente insolubles cuando el polímero (A) también se encuentra presente

en solución en el diluyente; existen dificultades prácticas para realizar la prueba con la solución de polímero (A) en el diluyente (B). Cuando el polímero (A) está en estado de dispersión en el diluyente (B), su presencia no tendrá normalmente influencia alguna sobre el grado de insolubilidad de las micropartículas.

El polímero de las micropartículas puede ser de varios tipos. Puede ser, por ejemplo, un polímero de adición acrílico, derivado de uno o más de los mismos monómeros ya descritos anteriormente en conexión con el constituyente (A) de polímero formador de película. Cuando se desea que dicho polímero esté reticulado, esto se puede lograr por medio de uno de dos métodos generales: el primero, incluyendo en los monómeros de los que se deriva el polímero una proporción menor de un monómero que es polifuncional con respecto a la reacción de polimerización, por ejemplo, dimetacrilato de etilenglicol o divinilbenceno; el segundo: incluyendo en dichos monómeros proporciones menores de dos otros monómeros que llevan pares de grupos químicos que pueden ser obligados a reaccionar entre sí durante o después de la reacción de polimerización, tales como epoxi y carboxilo (como por ejemplo, glicidilo metacrilato de glicidilo y ácido metacrílico), anhídrido e hidroxilo o isocianato e hidroxilo. De forma alternativa, las micropartículas pueden estar compuestas de un polímero de condensación, por ejemplo un poliéster preparado de un alcohol polihídrico y de un ácido policarboxílico. Los alcoholes polihídricos adecuados incluyen etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 1:6-hexilenglicol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, trimetiletano, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol,

hexanotriol, oligómeros de estireno y alcohol alílico (por ejemplo el producto conocido en el comercio como RJ100 y fabricado por Monsanto Chemical Company) y los productos de condensación del trimetilolpropano con óxido de etileno u óxido de propileno (tales como los productos conocidos en el comercio como trioles "Niax"). Los ácidos policarboxílicos adecuados incluyen ácido succínico (o el anhídrido del mismo), ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maléico (o el anhídrido del mismo), ácido fumárico, ácido mucónico, ácido itacónico, ácido ftálico (o el anhídrido del mismo), ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico (o el anhídrido del mismo) y ácido piromelítico (o el anhídrido del mismo). Dicho poliéster puede estar reticulado si así se desea, mediante la incorporación de materiales de funcionalidad superior a 2 en la composición inicial, aunque en este caso, y debido a la distribución característicamente amplia de las especies moleculares formadas en una polimerización de condensación, es difícil asegurar que todas estas especies están de hecho reticuladas.

La composición química y el grado de reticulación del polímero de las micropartículas puede ser tal que tenga una Tg (temperatura de transición cristal-caucho) por debajo de la temperatura ambiente, en cuyo caso las micropartículas tendrán consistencia cauchutosa; en forma alternativa, el polímero puede tener una composición tal que la Tg es mayor a la temperatura ambiente, es decir, las partículas tendrán una consistencia dura y vítrea.

Tal como se ha establecido anteriormente, es necesario que las micropartículas de polímero estén dispersadas en forma estable en la combinación del polímero (A) formador de

película y líquido diluyente (B). Se entiende por "dispersadas en forma estable" que las partículas están impedidas de flocular o agregarse por medio de una barrera estérica alrededor de las partículas, cuyas cadenas polímeras están solvatas por dicha combinación y por lo tanto se encuentran en una configuración de cadena extendida. En este contexto, se entiende por "solvatación" que las cadenas polímeras en cuestión, si son moléculas independientes, son solubles en la combinación de polímero (A) y diluyente (B); sin embargo, debido a que las cadenas se encuentran de hecho fijadas a las micropartículas en uno o más puntos a lo largo de su longitud, la barrera estérica permanece fijada en forma permanente a las partículas. Se comprenderá que las cadenas polímeras estabilizantes a utilizar, se seleccionarán con referencia a la naturaleza del diluyente líquido y polímero formador de película en cuestión. En términos generales, esto significa que las cadenas tendrán un grado de polaridad similar al grado del diluyente y resina formadora de película, de forma tal que la combinación de este último será inherentemente un disolvente para el polímero del que están compuestas las cadenas. Ya que en el acabado para automóviles al cual está principalmente dirigida la presente invención, se utiliza un diluyente líquido de un grado relativamente alto de polaridad (conteniendo por ejemplo, una proporción sustancial de disolventes éster y cetona "fuertes") es evidente que las cadenas estabilizadoras en las micropartículas deben tener generalmente una composición tal que sean inherentemente solubles en ese tipo de líquido.

La forma de anclar las cadenas estabilizadoras a las micropartículas se describe convenientemente en conexión con

los métodos de fabricación de las partículas, del siguiente modo:

5 Se pueden producir las micropartículas de polímero en varias formas. Preferentemente se producen mediante un procedimiento de polimerización en dispersión de monómeros, en un líquido orgánico, en el cual es insoluble el polímero resul-
tante, en presencia de un estabilizador estérico anfipático. Son conocidos los procedimientos adecuados de polimerización en dispersión. Por lo tanto, en lo que concierne a la polime-
10 rización en dispersión de los monómeros etilénicamente insaturados, tales como ésteres ácido metacrílico o acrílico, ésteres de vinilo y estireno o sus derivados, el procedimiento es básicamente uno por el cual se polimerizan los monómeros en un líquido inerte en el cual los monómeros son solubles pero
15 en el cual no es soluble el polímero resultante, en presencia de un agente estabilizador anfipático o de un precursor polimérico disuelto en el líquido, que, por copolimerización o injerto con una porción de los monómeros, puede dar lugar in situ a dicho agente estabilizador. Los principios generales es-
20 tán descritos en el arte anterior (Memorias de Patentes Británicas N^o 941.305; 1.052.241; 1.122.397 y 1.231.614; y "Dispersión Polymerization in Organic Media", ed. K.E.J. Barrett, John Wiley & Sons, 1975). Los monómeros etilénicamente insatu-
25 rados adecuados incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, estireno y viniltolueno. La producción específica de dispersiones de partículas de polímeros de adición reticulados, se puede lograr incluyendo, en los monómeros ele-
30 gidos, pares de monómeros que contienen (además de los grupos

insaturados polimerizables) grupos capaces de entrar en reacción química entre sí; por ejemplo, los grupos epóxido y carboxilo contenidos en metacrilato de glicidilo y ácido metacrílico. Mediante los procedimientos del arte anterior (Memorias de Patentes Británicas N^o 1.095.288 y 1.156.012), se obtienen partículas en las cuales se encuentran dichos grupos complementarios que, aunque no co-reaccionan en esa etapa, se los puede obligar a co-reaccionar y formar de esta forma reticulaciones al calentar a continuación la dispersión a una temperatura adecuadamente elevada. También se pueden preparar polímeros de adición reticulados, en dispersión, mediante la inclusión en los monómeros sometidos a polimerización en dispersión, de una proporción menor de un monómero que es bi-funcional con respecto a la reacción de polimerización, como por ejemplo dimetacrilato de etilenglicol o divinilbenceno.

De los monómeros insaturados mencionados anteriormente, el metacrilato de metilo es una elección apropiada cuando se desea que las micropartículas de polímero tengan un valor Tg alto. Cuando se requieren micropartículas de valor Tg bajo, se puede utilizar acrilato de etilo o acetato de vinilo, pero una alternativa más conveniente puede ser copolimerizar el metacrilato de metilo con proporciones menores de monómeros "reblandecedores" tales como acrilato de butilo ó metacrilato de butilo. Sin embargo, las proporciones usadas de dichos monómeros "reblandecedores" no tienen porqué ser limitadas; en caso contrario, existe el riesgo de que el polímero resultante sea demasiado soluble, aún en diluyentes hidrocarburos de baja polaridad, para obtener una dispersión estable de micropartículas. Otros monómeros reblandecedores, tales como acrilato de 2-etoxietilo ó metacrilato de 2-etoxietilo, pueden ser

utilizados en proporciones mayores, si se desea, pero no se dispone de los mismos con la misma facilidad que los ésteres de alquilo inferior correspondientes. Se pueden incluir pequeñas proporciones de comónómeros que incorporan grupos carboxilo, como por ejemplo: ácido acrílico ó ácido metacrílico (cuando las micropartículas deben estar reticuladas, dichas proporciones excederán de las proporciones utilizadas para lograr la reticulación por reacción con un monómero co-reactivo tal como metacrilato de glicidilo). Al contrario, se pueden incluir pequeñas proporciones (adicionales) de un monómero epóxido, por ejemplo metacrilato de glicidilo. También se pueden incluir otros monómeros funcionales, tales como acrilato de hidroxietilo ó acrilamida, en proporciones menores en los monómeros de los que se derivarán las micropartículas.

La producción de las dispersiones de polímeros de condensación se encuentra descrita en el arte anterior (por ejemplo en las Memorias de Patentes Británicas Nº 1.373.531; 1.403.794 y 1.419.199) incluyendo los procedimientos para obtener partículas de polímeros reticulados. Los principios generales implicados son los mismos a los que se hizo referencia anteriormente con relación a las dispersiones de polímeros de adición, pero existe una diferencia de detalle que surge de la naturaleza polar generalmente más alta de los monómeros o materiales de partida de los que se derivan los polímeros de condensación. Es decir, que los monómeros en cuestión son generalmente insolubles en el líquido inerte en que se efectúa la polimerización. En consecuencia, el primer paso en la polimerización en dispersión de los monómeros comprende producir un estado de dispersión coloidal en el líquido inerte, bien como líquido o bien en forma de partículas sólidas. En el segundo

paso, la polimerización de los monómeros se produce dentro de las mismas partículas. Se requiere un agente de estabilización anfipático en cada etapa, en primer lugar para estabilizar las partículas de monómeros y en segundo lugar para estabilizar las partículas del polímero formado, pero en casos adecuados se puede encontrar un agente estabilizador único que realizará ambas funciones. En lugar de utilizar en este procedimiento un agente de estabilización anfipático pre-formado, se puede utilizar un precursor polimérico adecuado que, por copolimerización o injerto con una porción de los monómeros bajo polimerización, pueden dar lugar a la formación de dicho agente estabilizador in situ. En el arte anterior (Solicitud de patente Británica N^o 19487/76) se describe dicho procedimiento.

Los materiales de partida monoméricos adecuados para preparar micropartículas de polímero de condensación son aquellos conocidos en el arte anterior para preparar dichos polímeros por medio de técnicas de polimerización en solución o en fundido. Por ejemplo, los materiales adecuados en el caso de micropartículas de poliéster son los alcoholes polihídricos y los ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente. En el caso de las micropartículas de poliamida, los materiales de partida monoméricos adecuados incluyen los aminoácidos, tales como ácido 6-aminocaproico o ácido 11-aminoundecanóico, o los lactamas correspondientes, y/o poliaminas, tales como etilendiamina, propilendiamina, hexametildiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tris(aminoetil)metano, conjuntamente con los ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente. Se comprenderá que en el caso de las micropartículas de poliéster y de poliamida, la mezcla a polimerizar debe incorporar alguna

proporción de un monómero de partida que tiene una funcionalidad superior a dos, en el caso en que se desee que las micropartículas estén reticuladas.

5 En los procedimientos de polimerización en dispersión descritos anteriormente, el agente de estabilización anfipático es una sustancia cuya molécula contiene un componente polimérico que es solvatable por el líquido en el que se realiza la dispersión y otro componente que es relativamente no-solvatable por dicho líquido y es capaz de asociarse con
10 las partículas de polímero producidas. Un agente de estabilización semejante es soluble como un todo en el líquido de dispersión, pero la solución resultante contendrá generalmente moléculas individuales y agregados micelares de moléculas, en equilibrio entre sí. El tipo de agente de estabilización preferido para su utilización en la presente invención es un copolímero en bloque o de injerto que contiene dos tipos de componente polimérico: un tipo consiste, según se ha establecido
15 anteriormente, de cadenas polímeras que son solvatables por el líquido de dispersión y el otro tipo consiste de cadenas polímeras de distinta polaridad a la del primer tipo que, por lo tanto, no son solvatables por dicho líquido y son capaces de anclarse a las micropartículas de polímero. Una forma particularmente útil de dicho agente estabilizador es un copolímero de injerto que comprende una espina dorsal de polímero, que es
20 el componente no solvatable o "ancla" y una pluralidad de cadenas polímeras solvatables pendientes de dicha espina dorsal. Ejemplos específicos de dichos copolímeros de injerto incluyen los copolímeros en donde la espina dorsal es una cadena polímera acrílica, derivada predominantemente del metacrilato de metilo, y las cadenas pendientes son residuos de poli(ácido 12-

-hidroxiesteárico) que son fácilmente solvatables por un medio hidrocarburo alifático. Estos copolímeros se pueden producir por ejemplo, haciendo reaccionar en primer lugar poli(ácido 12-
5 -hidroxiesteárico) con acrilato o metacrilato de glicidilo, con lo cual el grupo terminal -COOH en el ácido polimérico se convierte a un derivado de éster que contiene un agrupamiento insaturado polimerizable, y copolimerizar luego dicho derivado con metacrilato de metilo, optativamente junto con proporciones menores de otros monómeros copolimerizables. Al emplear
10 ácido acrílico o ácido metacrílico como comonómero menor, es posible introducir grupos carboxilo en la cadena de espina dorsal del copolímero de injerto con resultados beneficiosos, en tanto que la espina dorsal se vuelve de esta forma más polar que si está compuesta por unidades de metacrilato de metilo
15 únicamente. Esta mayor polaridad convierte a la espina dorsal incluso en menos solvatable por un diluyente no-polar, tal como un hidrocarburo alifático, y en consecuencia realza la fuerza con la que se adhiere a las micropartículas.

Las anteriores referencias de patentes y literatura
20 y la anterior descripción, relacionadas con los procesos de polimerización en dispersión adecuados para la producción de las micropartículas de polímero, son igualmente aplicables a la producción del polímero (A) formador de película, cuando éste haya de estar en un estado de dispersión estable en el diluyente
25 (B), excepto que el polímero (A) no se reticulará normalmente en esta etapa incluso aunque pueda llegar a reticularse como resultado de una operación de curado posterior a la aplicación de la composición a un sustrato.

Después de la formación de las micropartículas de polímero en dispersión del modo antes descrito, se forma entonces
30

el polímero auxiliar por polimerización adicional de monómero en presencia de las micropartículas. Esta polimerización adicional se efectúa simplemente alimentando una carga adicional de monómero a la misma mezcla de reacción en la cual se han producido las micropartículas, bajo esencialmente las mismas condiciones de la primera etapa, pero con las diferencias de que el monómero o monómeros implicados serán globalmente de una composición diferente a la de los usados en la primera etapa y que el polímero auxiliar, al contrario que las micropartículas, no tendrá necesariamente que ser completamente insoluble en el líquido inerte en el cual se efectúa la polimerización.

En general, es necesario que el polímero auxiliar tenga una composición tal que sea compatible con el polímero (A) formador de película; ciertamente, puede ser idéntico al polímero y, en ciertas circunstancias descritas más adelante, aún puede reemplazarlo por completo. El monómero o monómeros del que se derivará el polímero auxiliar se elige tomando en cuenta este requisito, a partir de la gama de los monómeros ya descritos en conexión con la producción del polímero (A) o de otros monómeros adecuados, tal como será evidente para los peritos en el arte.

Al introducir las micropartículas, asociadas con el polímero auxiliar en el modo antes descrito, en la dispersión o solución del polímero (A) en el diluyente (B), parte del polímero auxiliar puede disolverse debido al medio más polar, pero se estima que una porción sustancial de las cadenas del polímero auxiliar permanecen fijadas a las micropartículas, (si bien solvatadas en este momento por el medio), por ejemplo, en virtud de que se hayan enredado con las cadenas del políme-

ro de las micropartículas durante su formación, o como resultado del proceso del injerto sobre dichas cadenas. Cualquiera que sea el mecanismo, el efecto de la presencia del polímero auxiliar es estabilizar las micropartículas en el nuevo ambiente más polar. Si se desea, se puede incrementar esta estabilidad asegurando que se desarrollen enlaces covalentes entre las cadenas del polímero auxiliar y las cadenas de las micropartículas. Esto se puede realizar, por ejemplo, incluyendo un ácido carboxílico insaturado en los monómeros del cual se deriva el polímero auxiliar. Los grupos carboxilo introducidos de esta forma pueden reaccionar con los grupos epóxido, presentes en el polímero de las micropartículas como resultado de la utilización de un ligero exceso de los grupos anteriores, con el objeto de reticular dicho polímero por reacción con los grupos carboxilo en la forma descrita anteriormente. La incorporación de las micropartículas, asociadas con polímero auxiliar, en la composición se puede lograr mezclando la dispersión obtenida, después de la formación del polímero auxiliar, directamente con la dispersión o solución del polímero (A) formador de película en el diluyente (B) o, en caso extremo, basta simplemente con agregar disolventes fuertes a la dispersión de micropartículas en suficiente cantidad para que una parte suficiente del polímero auxiliar se disuelva de las micropartículas para proporcionar el polímero mismo todo el constituyente (A) de polímero formador de película, mientras queda aún un residuo de dicho polímero auxiliar adherido a las micropartículas para asegurar la estabilización de las mismas. Otra posibilidad comprende separar las micropartículas de la dispersión en la que se producen, por ejemplo, por centrifugado, filtración o secado por aspersion, y luego mezclar las micro-

partículas con la dispersión ó solución del polímero (A) formador de película.

5 Se comprenderá, a partir de lo anterior, que en función de la definición de la invención dada anteriormente, el constituyente (A) formador de película se considera que comprende la porción del polímero auxiliar que se disuelve de las micropartículas cuando estas últimas se incorporan en la composición de capa de base.

10 Como alternativa de la utilización de los procedimientos de polimerización en dispersión, las micropartículas de polímero se pueden producir, por ejemplo, mediante la polimerización en emulsión acuosa de monómeros insaturados adecuados, utilizando procedimientos conocidos en el arte. Las micropartículas se obtienen en forma de una dispersión estabilizada con carga, de la que se pueden separar las micropartículas mismas, por ejemplo, por secado por aspersion. Para su
15 incorporación en una composición de revestimiento, se re-dispersan luego las micropartículas en la solución ó dispersión en el diluyente del polímero formador de película, preferentemente mediante métodos que impartan un alto efecto cortante a la mezcla tal como en un mezclador de paletas o mezclador de triple rodillo, en forma análoga a la dispersión de un pigmento. Por analogía adicional con la dispersión de pigmentos, la
20 estabilidad estérica necesaria de las micropartículas también se puede lograr sencillamente como resultado de la tendencia innata del polímero formador de película (especialmente cuando es soluble y es solvatado por el diluyente) a asociarse con las partículas, por ejemplo, por medio de la interacción de los grupos polares presentes en el polímero formador de película y en la micropartícula respectivamente. En la producción
25
30

de las micropartículas por polimerización en emulsión acuosa, se pueden incluir algunos compuestos insaturados bi-funcionales en los monómeros polimerizantes para dar lugar a un polímero reticulado que será insoluble en la solución del polímero (A) formador de película en el diluyente (B), cualquiera que sea la naturaleza de este último. Aquí nuevamente, como en el caso de las micropartículas preparadas por polimerización en dispersión en medios orgánicos, puede ser ventajoso continuar la polimerización en emulsión con una segunda alimentación de monómeros que no incluye ningún material bi-funcional (es decir, reticulante) y que da lugar a un polímero compatible con el polímero (A) y que es soluble en la solución o dispersión de polímero (A) en el diluyente (B). Es decir, asociar con las micropartículas un polímero auxiliar con la misma función que la previamente descrita.

Las micropartículas (C) de polímero utilizadas en el procedimiento de la presente invención, se encuentran presentes en una cantidad de 2 a 30 % del peso agregado del polímero (A) formador de película y las micropartículas; preferentemente constituyen un 5 a un 20 % de dicho peso agregado. La proporción exacta a utilizar dependerá de las propiedades de la aplicación particular que se desee que tenga la composición de revestimiento, especialmente del grado de control sobre la orientación del pigmento metálico. Para los fines de esta definición, se entiende por "micropartículas de polímero", las micropartículas en sí junto con aquella parte del polímero auxiliar que no puede ser disuelto y separado de las partículas por el diluyente (B), bajo las condiciones de la prueba de insolubilidad descrita anteriormente.

Las partículas metálicas de pigmento (D) incluidas

en la composición, incluyen en particular escamas planas de cualquier metal adecuado, por ejemplo, cobre, estaño, níquel o acero inoxidable. Sin embargo, el metal de particular interés es el aluminio. El pigmento metálico puede estar presente en una cantidad de 1 a 10 % del peso agregado del polímero (A) formador de película y micropartículas (C).

Dichos pigmentos metálicos pueden incorporarse en las composiciones con la ayuda de dispersantes conocidos, por ejemplo, un polímero acrílico formador de película de composición similar al constituyente (A) de polímero formador de película cuando éste último es de tipo acrílico. Dicho dispersante polimérico se considera como parte del constituyente (A) formador de película, para los fines de esta invención.

Si se desea, se puede incorporar en forma adicional otros aditivos conocidos en la composición, como por ejemplo modificadores de la viscosidad tales como bentona o butirato - acetato de celulosa.

Cuando el polímero (A) formador de película es del tipo termoendurecible o reticulante, como ya se ha establecido, puede incorporarse en la composición de la invención un agente reticulante. Los tipos conocidos de agentes reticulantes incluyen diisocianatos, diepóxidos y, especialmente, resinas de aminoplasto, es decir condensados de formaldehído con compuestos nitrogenados, tales como urea, melamina o tiourea, o los éteres de alquilo inferior de tales condensados, en donde el grupo alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono. Particularmente adecuados son los condensados de melamina-formaldehído en donde una proporción sustancial de los grupos metilol están eterificados por reacción con butanol.

La proporción del agente reticulante, con respecto al

polímero acrílico reticulable u otro polímero en la composición, puede variar notablemente, pero en general se considera satisfactoria una relación de 50:50 a 90:10 en peso del polímero al agente reticulante. La proporción precisa a utilizar depende de las propiedades requeridas en la película final, pero una gama preferida que ofrece un buen equilibrio de propiedades es de 60:40 a 85:15 en peso del polímero en relación al agente reticulante. En los casos en que es de particular importancia que la película exhiba una buena resistencia a la corrosión ácida inducida por una severa contaminación atmosférica, se considera una gama especialmente preferida de relación de polímero a agente reticulante la de 70:30 a 85:15 en peso.

La composición puede incorporar también un catalizador adecuado para la reacción de reticulación, por ejemplo, un compuesto de reacción ácida tal como maleato ácido de butilo, fosfato ácido de butilo o ácido p-toluenosulfónico. Alternativamente, el polímero formador de película de la composición puede contener grupos ácido libres, por ejemplo, por la incorporación en un polímero acrílico de unidades derivadas de ácido acrílico o metacrílico.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la producción de un revestimiento superficial sobre un sustrato, que comprende aplicar por pulverización a la superficie del sustrato una composición como la anteriormente definida y evaporar ulteriormente el diluyente líquido volátil. En el caso de que el polímero formador de película (A) sea de tipo termoplástico, la volatilización se puede dejar que se efectue a temperatura ambiente o bien el revestimiento se puede someter a una temperatura ele-

vada, por ejemplo de hasta 160°C. Cuando el polímero (A) es de tipo termoendurecible, normalmente será necesario someter el revestimiento a tratamiento a una temperatura elevada, por ejemplo 80 a 140°C, con el fin de llevar a cabo la reticulación del polímero, con la asistencia del agente reticulante si también está presente.

Las composiciones de la invención se pueden aplicar a un sustrato con cualquiera de los procesos de pulverización conocidos, tales como pulverización con aire comprimido, pulverización electrostática, pulverización en caliente y pulverización sin aire, y son adecuados cualquiera de los métodos manuales o automáticos. Mediante estos procesos, pueden aplicarse películas de hasta 1,016 mm de espesor seco sin tendencia alguna de que se presente corrimiento del pigmento metálico.

La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos, en los cuales las partes y porcentajes se ofrecen en peso:

Ejemplo 1

(a) Preparación de micropartículas poliméricas

A un recipiente equipado con agitador, termómetro, condensador de flujo y provisión para la adición de una alimentación líquida al condensado de retorno, se carga:

	Hidrocarburo alifático (gama de ebullición 170 - 210°C; contenido aromático 5%)	15.880 partes
25	Hexano	3.890 partes
	Heptano	20.802 partes
	Metacrilato de metilo	2.364 partes
	Azodiisobutironitrilo	0.187 partes
30	Estabilizador de copolímero de injerto (solución al 33%: como más abajo se describe)	0.881 partes.

El recipiente y su contenido se purga con gas inerte; la temperatura de los reactantes se eleva a 100°C y se mantiene bajo reflujo durante una hora. Se premezclan los siguientes ingredientes y se alimentan al retorno de hidrocarburo desde el condensador a una velocidad uniforme, en un periodo de 6 horas:

5	Metacrilato de metilo	44.918 partes
	Acido metacrílico	0.458 partes
	Metracrilato de glicidilo	0.458 partes
	Azodiisobutironitrilo	0.602 partes
10	Solución de estabilizador de copolímero de injerto (como más abajo se describe)	9.453 partes.

Adicionalmente se incluyen, en la última hora del proceso de alimentación, 0,033 partes de trietilendiamina. Terminada la alimentación, la mezcla de reacción se mantiene bajo reflujo durante tres horas, en cuyo momento se obtiene una dispersión fina de micropartículas gelificadas insolubles. El contenido total en sólidos de la dispersión es de 52%; el contenido en micropartículas insolubles es de 31,2%.

El estabilizador de copolímero de injerto utilizado en el proceso anterior se obtiene como sigue. Se auto-condensa ácido 12-hidroxiesteárico hasta un índice de acidez de aproximadamente 31-34 mg KOH/g (correspondiente al peso molecular de 1.650-1.800) y a continuación se hace reaccionar con una cantidad equivalente de metacrilato de glicidilo. El éster insaturado resultante se copolimeriza en una proporción en peso de 2:1 con una mezcla de metacrilato de metilo y ácido acrílico en la proporción de 95:5.

(b) Modificación de las micropartículas con polímero auxiliar

En un recipiente equipado en la forma descrita en la etapa (a) se cargan:

Dispersión de micropartículas obteni
da en la etapa (a) 47.471 partes

Hidrocarburo alifático (gama de ebu-
llición 115 - 145°C) 16.382 partes.

5 La carga se calienta a la temperatura de recicló (115°C)
en una atmósfera de gas inerte. Se premezclan los siguientes in-
gredientes y se alimentan a una velocidad constante en un perio-
do de tres horas al hidrocarburo que retorna del condensador:

	Metacrilato de metilo	3.342 partes
	Acrilato de hidroxietilo	1.906 partes
10	Acido metacrílico	0.496 partes
	Metacrilato de butilo	3.691 partes
	Acrilato de 2-etilhexilo	3.812 partes
	Estireno	5.712 partes
	Perbenzoato de terc-butilo	0.906 partes
15	Prim-octilmercaptan	0.847 partes
	Solución de estabilizador de copolímero de injerto (como se describe en la etapa (a))	1,495 partes.

Terminada la alimentación, la mezcla de reacción se
mantiene a la temperatura de recicló durante dos horas y se en-
20 fria a continuación; se añade la siguiente mezcla disolvente:

	n-Butanol	5.590 partes
	Hidrocarburo aromático (gama ebu- llición 160-175°C)	3.723 partes
	Acetato de butilo	4.627 partes.

25 La composición así obtenida tiene un contenido total
en sólidos del 45% y el contenido en micropartículas gelifica-
das insolubles es del 25%.

(c) Preparación de la composición de revestimiento

30 Se mezclan las siguientes series de ingredientes iden-
tificados en las columnas I y II respectivamente:

	<u>I</u>	<u>II</u>
Resina butilada de melamina-formaldehído (solución al 67% en butanol)	9.13 partes	9.13 partes
Polímero promotor de flujo (solución al 10% en xileno)	0.37 partes	0.37 partes
Polímero acrílico termoendurecible (solución al 65% en xileno/butanol)	34.92 partes	44.81 partes
Dispersión de micropartículas modificada de la etapa (b)	17.71 partes	-----
5 Gascarilla de óxido de hierro transparente (16% de óxido de hierro)	1.34 partes	1.34 partes
Dispersión de escamas de aluminio (pasta al 20%)	8.73 partes	8.73 partes
Isopropanol	9.04 partes	15.51 partes
Acetato de butilo	6.03 partes	10.34 partes
Hidrocarburo alifático (gamma de ebullición 100-120°C)	5.02 partes	8.61 partes

10 Las composiciones de pintura I y II se diluyen ambas con xileno hasta una viscosidad de 33 segundos a 23°C, medida en una copa B3 según normas Británicas. Se aplican dos capas de cada pintura según el proceso de húmedo sobre húmedo a paneles metálicos imprimados, permitiendo entre la aplicación de capas un periodo de 1 minuto de vaporización instantánea. Después de un periodo final de 2 minutos de vaporización instantánea, los paneles se cocuran a 127°C durante 30 minutos.

15 El control de la escama de aluminio y de la resistencia al corrimiento se observan como superiores en el caso del revestimiento de la composición I que en el caso del revestimiento de la composición II.

20 El polímero acrílico termoendurecible usado en las composiciones anteriores es un copolímero de 30% de estireno,

15% de metacrilato de metilo, 17% de metacrilato de butilo, 20% de acrilato de 2-etilhexilo, 15% de acrilato de hidroxietilo y 3% de ácido metacrílico, siendo los porcentajes en peso. El polímero tiene un peso molecular promedio en peso de 10.000 a 20.000.

5

Ejemplo 2

(a) Preparación de micropartículas poliméricas

En un recipiente equipado en la forma descrita en el ejemplo 1, se carga:

10	Hidrocarburo alifático (gama de ebullición 170-210°C; contenido aromático 5%)	10.000 partes
	Heptano	41.740 partes

El recipiente y el contenido se purgan con gas inerte y la temperatura del contenido se eleva hasta la temperatura de reciclo (100°C). Se añaden entonces los siguientes ingredientes de premezclados:

15

	Metacrilato de metilo	1.940 partes
	Azodiisobutironitrilo	0.128 partes
	Acido metacrílico	0.039 partes
20	Estabilizador de copolímero de injerto (solución al 33% en la forma descrita en el ejemplo 1)	2.785 partes

Los reactantes se mantienen a 100°C durante 30 minutos y a continuación se alimentan los siguientes ingredientes premezclados al retorno de hidrocarburo del condensador, en una proporción uniforme, en un periodo de 3 horas :

25

	Acrilato de etilo	17.969 partes
	Metacrilato de glicidilo	0.748 partes
	Azodiisobutironitrilo	0.112 partes.

Terminada la alimentación, los reactantes se mantienen

a la temperatura de reciclo durante 1 hora; se alimentan entonces los siguientes ingredientes premezclados al hidrocarburo de reciclo a una proporción uniforme y en un periodo de 3 horas:

5	Acrilato de etilo	17.961 partes
	Acido metacrílico	0.748 partes
	Azodiisobutironitrilo	0.112 partes.

10 Cuando restaba de añadir un tercio de esta alimentación final (es decir después de 2 horas aproximadamente de la alimentación), se disuelve en la alimentación restante 0,047 partes de trietilendiamina y se termina la alimentación. A continuación, los reactantes se mantienen a la temperatura de reciclo durante 4 horas más para completar la conversión.

La dispersión polimérica resultante tiene un contenido en sólidos del 39% siendo el contenido en microparticulas insolubles de la dispersión de 28%.

15 (b) Modificación de microparticulas con polímero auxiliar

En un recipiente equipado como en la etapa (a) se carga:

	Dispersión de microparticulas obtenida en la etapa (a)	41.108 partes
	Hidrocarburo alifático (gama de ebullición 115-145°C)	12.288 partes.

20 Esta carga se calienta a la temperatura de reciclo (110°C) en una atmósfera de gas inerte. Se premezclan los siguientes ingredientes y a continuación se alimentan, en una proporción constante y en un periodo de 3 horas, al retorno de hidrocarburo del condensador.

	Metacrilato de metilo	5.938 partes
	Acrilato de hidroxietilo	3.386 partes
	Acido metacrílico	0.883 partes
	Metacrilato de butilo	6.560 partes
5	Acrilato de 2-etilhexilo	6.774 partes
	Estireno	10.150 partes
	Perbenzoato de terc-butilo	1.610 partes
	Prim-octilmercaptan	0.502 partes
	Solución de estabilizador de copolímero de injerto (como en la etapa (a))	2.656 partes.

10 Terminada la alimentación, los reactantes se mantienen a la temperatura de reciclo durante 2 horas y se enfria a continuación. Se añade la siguiente mezcla disolvente:

	n-Butanol	6.101 partes
	Hidrocarburo aromático (gama ebullición 160-175°C)	4.063 partes
15	Acetato de butilo	5.049 partes.

La composición así obtenida tiene un contenido total en sólidos del 50%; el contenido en micropartículas gelificadas insolubles es del 16%.

(e) Preparación de la composición de revestimiento

20 Se mezclan los siguientes ingredientes:

	Resina butilada de melamina-formaldehido (solución al 67% en butanol)	26.88 partes
	Polímero promotor del flujo (solución al 10% en xileno)	1.11 partes
25	Polímero acrílico termoendurecible (solución al 65% en xileno/butanol en la forma descrita en el ejemplo 1)	65.37 partes
	Dispersión modificada de micropartículas de la etapa (b)	87.56 partes
	Cascarilla de óxido de hierro transparente (16% de óxido de hierro)	3.96 partes

Dispersión de escamas de aluminio (pasta al 20%)	25.77 partes
Isopropanol	26.10 partes
Metiletilcetona	17.4 partes
Hidrocarburo alifático (gamas de ebullición 100-120°C)	14.5 partes.

5 La composición de pintura así obtenida se diluye con xileno a una viscosidad de 33 segundos a 25°C, medida en una copa D3 según normas Británicas. Se aplican dos capas de la pintura, según el proceso de húmedo sobre húmedo a una panel metálico emprimado, dejando un periodo de 1 minuto de vaporización instantanea entre la aplicación de las capas. Después de un periodo final de 2 minutos de vaporización instantanea, el panel cochura a 127°C durante 30 minutos.

10 Se observa el control de la escama de aluminio y de la resistencia al corrimiento, siendo superior en el caso del revestimiento de la composición que en el caso del revestimiento de la composición II del ejemplo 1 (c).

Ejemplo 3

A. Preparación de micropartículas poliméricas

(a) Preparación del dispersante copolimérico anfipático

20 (1) Se calienta bajo reflujo a 180-190°C, una mezcla de 2.770 partes de ácido ricinoleico técnico, 455 partes de tolueno y 5 partes de ácido metanosulfónico, retirándose el agua de condensación (190 partes) hasta la que la mezcla de reacción tiene un índice de acidez de 32,4 mg KOH/g (tiempo de reacción: 6 horas aproximadamente). La solución de poli(ácido ricinoleico) así obtenida tiene un contenido en sólidos de 84,3%. El M_n determinado por análisis de grupos finales es de 1731 y por cromatografía de permeación de gel es de 2400; M_w es de 5150, por tanto $M_w/M_n = 2,14$.

(ii) Una mezcla de 1600 partes de metiletilcetona y 1600 partes de tolueno se calienta a la temperatura de reflujo y a la misma se alimenta en un periodo de 2 horas con reflujo continuo, una mezcla de 1920 partes de metacrilato de metilo, 195 partes de metacrilato de glicidilo, 29 partes de azobis- (isobutironitrilo) y 29 partes de octilmercaptan primario. La mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de reflujo durante 4 horas más. Se añaden entonces 1778 partes de acetato de 2-metoxietilo y la mezcla se destila hasta eliminar un total de 3200 partes de destilado. El producto es una solución de copolímero al 55% de sólidos que tiene un valor $M_w/M_n = 3,83$).

(iii) Se calientan a la temperatura de reflujo 2685 partes de la solución de copolímero obtenida en (ii) junto con 1655 partes de acetato de 2-etoxietilo y se añade una mezcla de la solución de poli(ácido ricinoleico) obtenido en (i) (750 partes) y dimetillaurilamina (2,5 partes). El calentamiento bajo reflujo se continua durante 14 horas; se añade entonces otra mezcla de 750 partes de solución poli(ácido ricinoleico) y 2,5 partes de dimetillaurilamina y se continua un reflujo durante 36 horas, añadiéndose, después de 72 horas, una pequeña cantidad adicional de dimetillaurilamina. La mezcla de reacción llega a ser progresivamente más clara en el periodo total de calentamiento y el control continuo de su índice de acidez demuestra la caída posterior a un valor final inferior a 1 mg KOH/g. Se añade hidrocarburo de gama de ebullición 180-210°C ("Isopar L") (3500 partes) y la mezcla se destila hasta que se retiran 2500 partes aproximadamente de destilado. El producto es una solución al 46% de sólidos de un dispersante de copolímero de injerto que tiene una espina dorsal de polímero acrílico y cadenas laterales colgantes de residuos de poli(ácido ri-

cinoleico).

(b) Preparación de la dispersión

Un recipiente de reacción de 6 litros se acopla con un agitador de turbina, con una entrada de gas inerte, con una columna de fraccionamiento calentada con vapor de agua de 300 cm y con un separador Dean y Stark. A este recipiente se cargan 600 g de hidrocarburo de gama de ebullición 180-210°C ("Isopar L"), 291 g de la solución dispersante al 46% obtenida en (a), 700 g de anhídrido ftálico y 1 g de complejo de titanio-etilenglicol. Esta carga se calienta a la temperatura de reflujo con agitación rápida, causando la fusión del anhídrido ftálico y su emulsificación en el hidrocarburo. A continuación se añade una mezcla de 191 g de trimetilolpropano, 103 de tetraetilenglicol y 206 de dietilenglicol, seguido por una mezcla similar en la misma cantidad, añadida en una proporción homogénea y en un periodo de 2 horas. Al comienzo de esta adición, la mezcla de reacción tenía la apariencia de una dispersión muy fina similar a la leche, con una dispersión de luz azul; al final, la mezcla es blanca y opaca pero todavía sigue siendo una dispersión estable. Se añaden entonces 48 g más de solución dispersante. El calentamiento a la temperatura de reflujo se continúa durante 24 horas, con separación de agua y caída gradual del índice de acidez hasta un valor final de 39 mg KOH/g aproximadamente. Se retira el diluyente por destilación para dar una dispersión al 60,5% de sólidos de partículas de un poliéster reticulado de tetraetilenglicol/dietilenglicol/trimetilolpropano en las proporciones molares de 0,11/0,41/0,3/1. La viscosidad de la dispersión es de 4 poises aproximadamente y las micropartículas de poliéster resultan tener un tamaño de 0,5 a 4 micras (microscopio óptico) y tienen una temperatura de transi-

ción cristal-caucho de 18°C aproximadamente.

(c) Modificación de micropartículas con polímero auxiliar

En un recipiente equipado en la forma descrita en la etapa (a) del ejemplo 1, se carga:

5	Dispersión de micropartículas en la etapa (b) anterior	41.350 partes
	Hidrocarburo alifático (gama de ebullición 115-145°C)	22.500 partes

Esta carga se calienta a la temperatura de reciclo (115°C) en una atmósfera de gas inerte. Se premezclan los siguientes ingredientes y a continuación se alimentan en una proporción constante y en un periodo de 3 horas, al reciclo de hidroccarburo del condensador:

10	Metacrilato de metilo	3.342 partes
	Acrilato de hidroxietilo	1.906 partes
	Acido metacrílico	0.496 partes
15	Metacrilato de butilo	3.691 partes
	Acrilato de 2-etilhexilo	3.812 partes
	Estireno	5.712 partes
	Perbenzoato de terc-butilo	0.906 partes
	Prim-octilmercaptan	0.847 partes
20	Solución de estabilizador de copolímero de injerto (como se describe en la etapa (a) del ejemplo 1)	1.495 partes

Terminada la alimentación, la mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de reciclo durante 2 horas y se enfría entonces; se añade luego la siguiente mezcla disolvente:

25	n-Butanol	5.590 partes
	Hidrocarburo aromático (gama ebullición 160-175°C)	3.723 partes
	Acetato de butilo	4.627 partes

La composición así obtenida tiene un contenido total en sólidos del 44%; el contenido en micropartículas gelificadas insolubles es del 20%.

(B) Preparación de la composición de revestimiento

5 Se mezclan los siguientes ingredientes:

Resina butilada de melamina-formaldehído (solución al 67% en butanol)	9,13 partes
Polímero promotor de flujo (solución al 10% en xileno)	0,38 partes
Polímero acrílico termoendurecible (solución al 65% en xileno/butanol, en la forma descrita en el ejemplo 1)	30,70 partes
Dispersión de micropartículas modificadas de la etapa (b)	20,09 partes
10 Cascarilla de óxido de hierro transparente (16% de óxido de hierro)	1,34 partes
Dispersión de escama de aluminio (pasta al 20%)	8,75 partes
Isopropanol	7,36 partes
Acetato de butilo	4,90 partes
Hidrocarburo alifático (gama de ebullición 100-120°C)	4,08 partes.

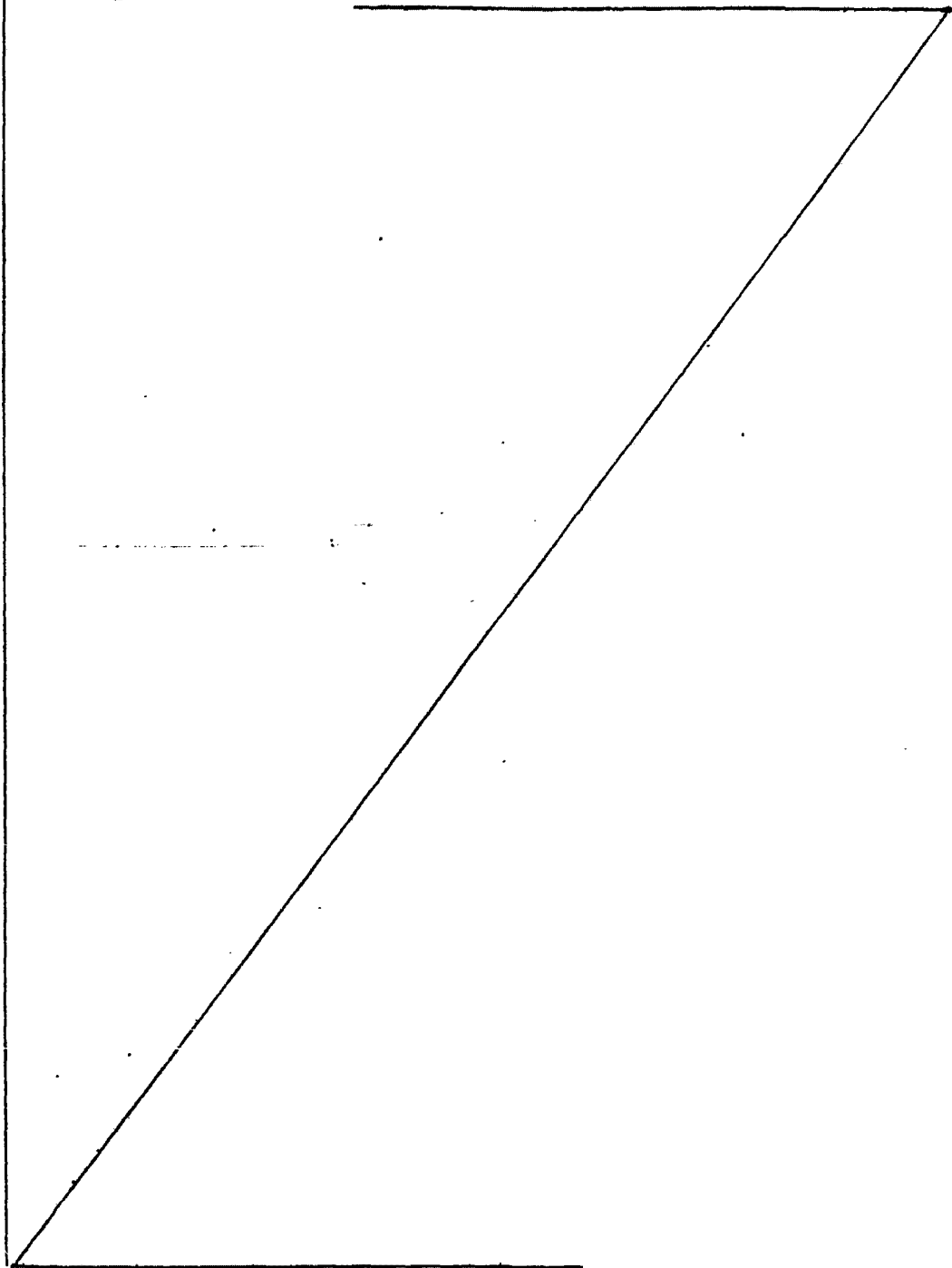
15 La composición de pintura así obtenida se diluye con xileno hasta una viscosidad de 33 segundos a 25°C, medida en una copa D3 según normas Británicas. Se aplican dos capas de pintura según el proceso de húmedo sobre húmedo a un panel metálico emprimado, dejando un periodo de 1 minuto de vaporización instantánea entre aplicación de capas. Después de un periodo final de 2 minutos de vaporización instantánea, el panel se cochura a 127°C durante 30 minutos.

20 Se observa el control de la escama de aluminio y resistencia al corrimiento, encontrándose que es superior en el caso del revestimiento de la composición que en el caso del revestimiento de la composición II del ejemplo 1 (c).

25

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.

5



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de obtención de una composición de revestimiento para aplicación por pulverización sobre un sustrato, caracterizado porque comprende las etapas de:

5 (i) polimerizar al menos un monómero acrílico en presencia de un diluyente líquido, inerte volátil, para formar un polímero formador de película, el cual puede encontrarse en dispersión o en solución en dicho diluyente;

10 (ii) producir una dispersión de micropartículas poliméricas por (a) polimerización de un monómero en un líquido inerte en el cual es insoluble el polímero resultante, en presencia, como agente estabilizante de la dispersión, de un copolímero en bloque o de injerto, cuya molécula contiene un componente polimérico que es solvatable por dicho líquido y otro componente de
15 distinta polaridad que es relativamente no-solvatable por el líquido y que es capaz de asociarse con las partículas poliméricas producidas; (b) polimerización, en el mismo líquido inerte y en presencia de las partículas formadas en la etapa (ii) (a), de más monómero, para dar lugar a un segundo polímero que es soluble en la combinación del polímero formador de película y diluyente líquido inerte volátil producida en la etapa (i) y que
20 es compatible con el polímero formador de película; y

(iii) combinar los productos de las etapas (i) e (ii) y dispersar establemente un pigmento metálico en la mezcla resultante, opcionalmente junto con otros diluyentes y aditivos,
25 constituyendo las micropartículas poliméricas de la etapa (ii) del 2 al 30% del peso agregado de polímero formador de película y micropartículas, y estando presente el pigmento metálico en una cantidad de 1 a 10% de dicho peso agregado.

30 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero formador de película (i) es un políme-

ro o copolímero de uno o más ésteres de alquilo de ácido acrílico o ácido metacrílico.

5 3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero de las micropartículas es un polímero acrílico de adición.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el polímero de las micropartículas es un polímero de condensación.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente estabilizante de la etapa (ii) (a) es un copolímero de injerto que comprende una espina dorsal no solvatable por el líquido orgánico y una pluralidad de cadenas poliméricas, pendientes de la espina dorsal, que son solvatables por el líquido orgánico.

15 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las partículas poliméricas, que incluyen al polímero auxiliar, se obtienen mediante polimerización en emulsión acuosa de monómeros insaturados.

20 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el pigmento metálico es de aluminio.

25 8.- Procedimiento de obtención de una composición de revestimiento para aplicación por pulverización sobre un sustrato, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 37 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid,

10 FNE 1979
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. M. GOMEZ ACEBO Y PONS
p. p. Firmado: Alejandro Galla López