



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

NUMERO	472.505
FECHA DE PRESENTACION	11-8-78

A 1

20 ENE. 1979

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
PD.1234	15 de agosto de 1977	AUSTRALIA
PD.4615	6 de junio de 1978	AUSTRALIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

Dispersión acuosa de partículas de al menos un polímero de adición.

71 SOLICITANTE (S)

DULUX AUSTRALIA LTD.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

1 Nicholson Street, Melbourne, Victoria, Australia 3001.

72 INVENTOR (ES)

SUSAN MERLE FOX, DAVID VINCENT GIBSON.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO

Esta invención se refiere a dispersiones acuosas de polímeros sintéticos y más particularmente a dispersiones acuosas de polímeros de adición para ser usadas en el revestimiento de superficies.

5 Dispersiones acuosas de polímeros de adición son bien conocidas en el arte y se han usado durante muchos años como medio formador de película en pinturas y pulimentos de suelos, como adhesivos y como agentes de acondicionado para textiles. Cuando una composición de revestimiento que compren-
10 de una dispersión acuosa de tal polímero se aplica a un substrato y se deja secar, las partículas dispersadas de polímero coalescen para formar una película continua, dura y adherente. El grado de adherencia de esta película al substrato y la extensión con que esta adherencia puede mantenerse depende mucho de
15 la naturaleza del substrato y de las condiciones a que se somete la película. Una combinación de substrato y condiciones que son especialmente severas es también muy común - la aplicación directa del revestimiento a una composición de pintura curada, en particular una pintura alquídica brillante, y exposición
20 subsecuente a la humedad. Esto puede suceder, por ejemplo, en una cocina o en el caso de un substrato exterior, cuando la película es expuesta a la humedad, especialmente en los primeros días después de su aplicación. La capacidad de una
25 composición de revestimiento para resistir tales condiciones severas puede comprobarse por una apreciación de sus características en varios ensayos de laboratorio, por ejemplo, ensayos de adherencia en húmedo y resistencia a la humedad (formación de ampollas).

30 Se ha encontrado que pueden lograrse perfeccionamientos significativos en las propiedades de resistencia a la hume

dad por la inclusión en algunos polímeros de adición de ciertos tipos de grupos polares, y dispersiones mejoradas de este tipo han sido descritas por ejemplo en las patentes australianas Nos. 290.025 y 403.662.

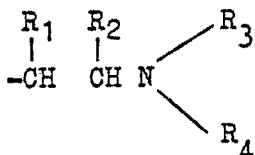
5 El hecho de que la adición de ciertas mitades solubles en agua tales como poli(óxido de etileno) a dispersiones acuosas pueda modificar considerablemente la reología de tales dispersiones es conocido y empleado en el arte. No obstante, también es perfectamente conocido que la presencia de tales
10 mitades solubles en agua pueden perjudicar gravemente las propiedades de resistencia a la humedad. Por ejemplo, en "Polymer Processes" (Vol. X de las series "High Polymer") (Interscience, 1956) en la página 107, Trommsdorff y Schilknecht dicen que en general la presencia de mitades tales como los productos de condensación de óxido de etileno y ácido oleico perjudican la resistencia al agua de películas formadas a partir
15 de tales dispersiones acuosas.

Nosotros hemos hecho ahora el descubrimiento sorprendente de que, contrariamente a las enseñanzas generales
20 anteriormente citadas, determinadas mitades solubles en agua pueden usarse de forma particular para aumentar mas la resistencia a la humedad de ciertas dispersiones de polímero de adición que contienen grupos polares.

Por lo tanto proporcionamos, de acuerdo con la presente invención, una dispersión acuosa de partículas de al me
25 nos un polímero de adición formador de película de monómeros alfa,beta-etilénicamente insaturado y de al menos uno de cuyos polímeros comprende una proporción de grupos polares elegidos de entre amina, ureido y grupos tioureido, y caracterizado porque:
30

(a) los grupos polares se eligen como sigue:

(i) los grupos amina corresponden a la fórmula general



en la que R_1, R_2 son hidrógeno, CH_3 ó OH ,

R_3, R_4 son hidrógeno ó grupos alquilo o hidroxialquilo C_1-C_4 :

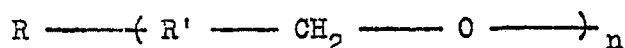
(ii) los grupos ureido o tioureido son tales que la solubilidad en agua de un compuesto que comprende tales grupos enlazados directamente a un grupo metacrililo es de al menos 1 % en peso a $25^{\circ}C$;

(b) al menos un polímero adicional que comprende cadenas de poli(óxido de alquileno) que comprenden en promedio al menos cuatro unidades de óxido de etileno, cuyas cadenas son solubles en agua y están enlazados al polímero por enlaces covalentes;

(c) está presente en las partículas de polímero disperso al menos 0,2 % en peso del polímero formador de película total de cadenas de poli(óxido de alquileno) y al menos 0,1 % en peso del polímero total formador de película de grupos polares; y

(d) los pesos combinados de cadenas de poli(óxido de alquileno) y los grupos polares comprende de 0,4 a 9,0 % en peso del polímero formador de película total.

Una cadena de poli(óxido de alquileno) es una entidad de fórmula:



en la que la naturaleza de R' depende del tipo de unidad monómera a partir de la cual se forma el óxido de alquileno. Por

ejemplo, si la unidad es una unidad de óxido de etileno, R' será CH₂. Hemos encontrado que la naturaleza del grupo terminal R no es importante para la práctica de esta invención; usualmente está determinada por la elección del material de partida con el que el poli(óxido de alquileno) es preparado. Puede ser, por ejemplo, un grupo alcoxi (mas comúnmente un grupo metoxi) pero puede ser también, por ejemplo, un grupo fenoxi. También hemos encontrado que, para la realización de la invención, las cadenas de poli(óxido de alquileno) deben comprender un promedio de al menos cuatro unidades de óxido de etileno y que las cadenas deben ser solubles en agua. En la práctica, el requisito de solubilidad en agua significa que la cadena de poli(óxido de alquileno) consistirá predominantemente en unidades de óxido de etileno pero pueden estar incluidas proporciones menores de otras unidades de óxido de alquileno tal como unidades de óxido de propileno.

Para la ventaja propia de nuestra invención, hemos encontrado que las cadenas de poli(óxido de alquileno) deben estar enlazadas de forma covalente a al menos un polímero de adición formador de película.

Dos procedimientos por los que esto puede lograrse son los siguientes:

(a) usando un monómero insaturado que comprende una cadena de poli(óxido de alquileno) adecuada, por ejemplo, metoxi poli(óxido de etileno)acrilato o metacrilato, como uno de los monómeros copolimerizables que forman el polímero de las partículas dispersas; o

(b) usando como un componente del polímero un monómero insaturado que comprenda un grupo reactivo que pueda ser reaccionado con una cadena de poli(óxido de alquileno) que pre

sente un grupo reactivo complementario adecuado.

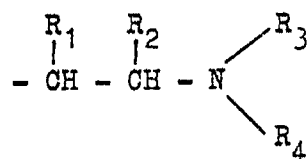
El polímero de adición formador de película que comprende las partículas de las dispersiones acuosas de esta invención puede prepararse a partir de los monómeros alfa,beta-
5 -etilénicamente insaturados conocidos y usados por el arte con el objeto de fabricar tales dispersiones acuosas. Ejemplos típicos de monómeros adecuados son estireno, acetato de vinilo, versatato de vinilo, cloruro de vinilo y ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico con alcoholes monohídricos que tengan
10 de 1 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etil hexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y metacrilato de n-butilo. Monómeros con grupos reactivos que proporcionan medios de enlazar cadenas de poli(óxido de alquileo) comprenden
15 grupos reactivos complementarios adecuados para el polímero de adición pueden estar incluidos también; ejemplos típicos de tales monómeros son metacrilato de glicidilo, metacrilato de hidroxietilo y ácido acrílico.

El polímero de adición formador de película puede ser un polímero de adición simple o una mezcla de tales polímeros. Hemos encontrado que polímeros de adición que comprenden
20 al menos 30 % en peso de monómeros acrílicos, es decir, ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico con alcoholes monohídricos que tengan de 1 a 18 átomos de carbono son muy convenientes cuando se usan en nuestra invención y estos son nuestros
25 polímeros preferidos.

Al menos un polímero de adición debe comprender una proporción de grupos polares que se elige de entre grupos amina ureido y tioureido.

30 El grupo amina se elige de entre los grupos que tie-

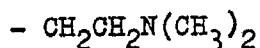
nen la fórmula general:



5

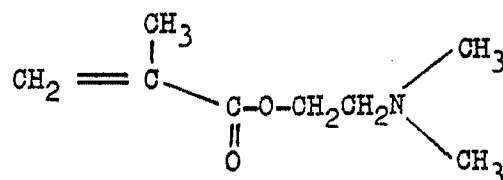
en la que R_1 y R_2 son H, CH_3 ó OH, y R_3 y R_4 son H ó grupos alquilo o hidroxialquilo C_1-C_4 . Estos grupos pueden derivarse de un monómero etilénicamente insaturado que comprenda tales grupos. Por ejemplo, un grupo de fórmula

10



puede proporcionarse por incorporación en el polímero de una proporción adecuada de metacrilato de dimetilaminoetilo.

15



20

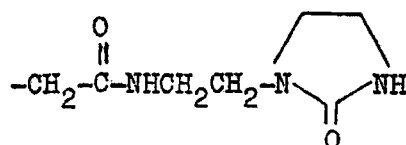
Alternativamente, el grupo amino puede ser suministrado por la reacción de un grupo reactivo en el polímero con un compuesto que muestre un grupo reactivo complementario y adicionalmente que muestre (o que sea capaz de generar) el grupo amino. Un camino muy conveniente para proporcionar un grupo amino conveniente es la reacción de un grupo carboxilo del polímero (suministrado por ejemplo por el ácido metacrílico) con un compuesto que muestre un grupo aziridina. En este caso, el grupo amino es generado efectivamente durante la reacción. Otro ejemplo de una reacción adecuada sería la de un grupo oxirano del polímero (suministrado por ejemplo por el metacrilato de glicidilo) con amoníaco.

25

30

Los grupos ureido y tioureido se eligen de tal forma que un compuesto que consiste en uno de estos grupos y un grupo metacrilato que tenga una solubilidad en agua a 25°C de al menos 1 % en peso. Así, un grupo ureido que tenga la fórmula

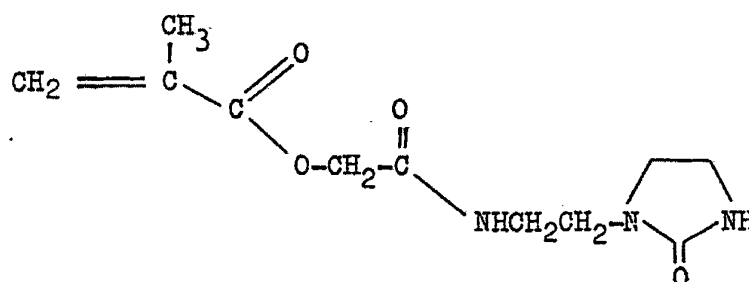
5



10

está incluido por nuestra invención como un compuesto que comprende dos de estos grupos y un grupo metacrililo, la N-metacriloxiacetamidoetil-N,N'-etilen urea

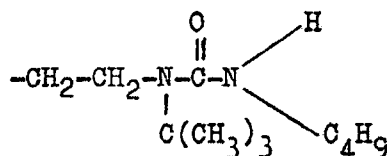
15



20

es soluble en agua en el grado requerido. Por otra parte, un grupo de fórmula

25



no está comprendido por nuestra invención como el compuesto que consiste en este grupo y un grupo metacrilato, la N-t-butil-N-metacriloxi etil-N'-butil urea no es soluble en agua al grado requerido.

30

Los grupos ureido y tioureido pueden ser suministra-

dos por la incorporación de un monómero adecuado que muestre grupos ureido o tioureido tal como se ha mencionado anteriormente en el polímero. Opcionalmente, pueden ser suministrados, por ejemplo, por la reacción de un compuesto que comprenda un grupo ureido o tioureido adecuado y un grupo reactivo con un grupo reactivo complementario en el polímero.

Las cantidades de cadenas poli(óxido de alquileno) y grupos polares presentes debe cumplir con ciertos límites con respecto al peso total del polímero dispersado formador de película. Por ejemplo, las cadenas de poli(óxido de etileno) deben estar presentes en una cantidad de al menos 0,2 % en peso del polímero formador de película y los grupos polares en una cantidad de al menos 0,1 % en peso. Además, los pesos combinados de las cadenas de poli(óxido de alquileno) y los grupos polares deben estar comprendidos entre 0,4 % y 9 % en peso del polímero formador de película. Hemos encontrado que cuando el peso combinado está por debajo del 0,4 %, las propiedades de resistencia a la humedad son inaceptablemente pequeñas, y que cuando es superior al 9 %, se presenta un efecto adverso en las propiedades de la película tales como durabilidad.

Hemos observado que no hay un cambio marcado en estos límites - existe un cambio gradual en las propiedades cuando el porcentaje en peso combinado es alterado - pero hemos elegido estos límites debido a que permiten formular dispersiones de polímero acuosas que tengan unas propiedades de resistencia a la humedad excelentes de nuestra invención y propiedades de película aceptables. Los límites de porcentajes de peso combinado que preferimos son de 0,7 % a 5 %, en este margen se alcanzan propiedades óptimas.

Las dispersiones acuosas de partículas de polímero

de esta invención pueden prepararse usando procedimientos y técnicas bien conocidas en el arte. Aditivos tales como agentes de espesamiento, surfactantes y estabilizadores que se emplean comunmente en tales procedimientos pueden usarse en cantidades reconocidas por el arte en la preparación de las dispersiones acuosas de la invención.

Hemos encontrado que, a condición de que los parámetros anteriormente citados sean mantenidos, es irrelevante si las cadenas de poli(óxido de alquileno) y los grupos polares son parte de las mismas o de diferentes moléculas polímeras en las partículas de polímero disperso formador de película. Pueden incorporarse ambas especies a un polímero de adición simple, como una dispersión acuosa de partículas, puede usarse como el único componente formador de película de una composición de revestimiento, o puede mezclarse con una dispersión acuosa de polímero de adición convencional que no contenga tales especies. Por ejemplo, una dispersión acuosa de un polímero de adición formador de película comprende 2,0 % en peso de cadenas de poli(óxido de alquileno) y 1,6 % en peso de grupos polares de acuerdo con la invención muestra propiedades de resistencia a la humedad excelentes no solamente cuando se emplea como el único componente formador de película de una composición de revestimiento, sino también cuando se mezcla con una proporción igual de una dispersión idéntica pero que carece de cadenas de poli(óxido de alquileno) y de grupos polares. En este caso, la concentración individual máxima de cadenas de poli(óxido de alquileno) y de grupos polares son de 1 % y de 0,8 % respectivamente y su total es de 1,8 %, todo lo cual cae dentro de los límites citados anteriormente. Alternativamente cada una de las dos especies puede incorporarse en una dispersión

de polímero de adición diferente y mezclarse las dos dispersiones, por ejemplo, una dispersión acuosa que comprenda 2,0 % en peso de cadenas de poli(óxido de alquileno) y sin grupos polares puede mezclarse con otra dispersión acuosa que comprenda 1,6 % en peso de grupos polares y sin cadenas de poli(óxido de alquileno).

Las dispersiones de polímero de adición de esta invención pueden incorporarse directamente en composiciones de revestimiento por medios convencionales. Pueden agregarse ingredientes de pintura normales tales como pigmentos, extendedores y espesantes en la forma convencional en cantidades reconocidas en el arte.

El empleo de nuestra invención permite a los técnicos en la materia preparar dispersiones acuosas que exhiban propiedades de resistencia a la humedad comercialmente aceptables usando niveles de grupos polares que son demasiado bajos según las prácticas normales del arte. Esto puede representar un ahorro de costes substancial, puesto que queda eliminada la necesidad del uso creciente de compuestos que contienen grupos polares caros.. Muchos de estos grupos polares, principalmente aquellos derivados de grupos aziridina, tienen una marcada tendencia a provocar "amarilleado" de las composiciones en las que están incluidos. La reducción del número de grupos polares requerido para una buena adherencia en húmedo conduce también a una reducción de la tendencia al amarilleado. Alternativamente, la invención puede emplearse para mejorar además las propiedades de resistencia a la humedad de una dispersión de polímero que contiene grupos polares que ya muestran buenas propiedades de resistencia a la humedad. Es una característica de nuestra invención que las composiciones de pintura que

incorporan dispersiones de polímero acuosas según nuestra invención muestran propiedades de resistencia a la humedad muy buenas, frecuentemente al menos iguales e incluso superiores a aquellas de las mejores composiciones actualmente disponibles en el comercio.

La invención se ilustra además por los ejemplos siguientes en los que todas las partes están expresadas en peso.

EJEMPLO 1

Preparación de una dispersión acuosa de polímero de adición formador de película según la invención cuyo polímero comprende 1 % de cadenas de poli(óxido de alquileno) (peso molecular 750) y 0,45 % de grupos polares.

(a) Preparación de la dispersión

Se usaron los siguientes materiales y cantidades:

15	A. Agua destilada	208,07 partes
	Surfactante no iónico poco espumante (aducto de poli(óxido de etileno-óxido de propileno)	3,31
20	Hidroxietil celulosa (grado de baja viscosidad)	2,04
	B. Agua destilada	191,06
	Dodecil benceno sulfonato sódico	1,87
	Surfactante de dicitclohexil sulfosuccinato sódico	0,93
25	Surfactante de etoxilato de octil fenol no iónico	3,31
	Metacrilato de metilo	262,32
	Acrilato de butilo	217,71
	<u>t</u> -Dodecil mercaptan	0,97
30	Solución de amoniaco 0,880	2,43

	C. Metacrilato de dimetil aminoetilo	4,84 partes
	Metacrilato de metoxi poli(óxido de etileno)* (85,3 % de sólidos en peso)	5,67
	D. Agua destilada	3,11
5	Persulfato amónico	0,97
	E. Agua destilada	3,11
	Persulfato amónico 4 % de B	27,23
	F. Agua destilada	0,49
	Bactericida	0,08
10	G. Agua destilada	64,42
	Bactericida	0,08

* El metacrilato de metoxipoli(óxido de etileno) usado en esta preparación se preparó por la transesterificación de metoxi poli(óxido de etileno) con metacrilato de metilo usando catalizador de titanato de tetraisopropilo.

El procedimiento fué como sigue:

Los materiales A se cargaron a un recipiente de reacción equipado con una camisa calentadora, agitador y medios para hacer pasar nitrógeno. El recipiente se calentó con agitación continua a 78°C (cuya temperatura se mantuvo durante la reacción) y se inició el paso de nitrógeno. Los materiales D se agregaron seguido, 15 minutos mas tarde, por los materiales E. Tras otros 15 minutos, se alimentó continuamente el 80 % de los materiales B restantes a la mezcla de reacción durante un período de 2½ horas. El 20 % restante de los materiales B se mezcla entonces con los materiales C y esta mezcla se agregó continuamente durante un período de 35 minutos. Los materiales F se agregaron 30 minutos tras la culminación de la adición de la mezcla. La mezcla de reacción se dejó agitar durante otros 30 minutos y a continuación se enfrió a aproximadamen

te 32°C en cuyo momento se agregaron los materiales G y la mezcla se dejó enfriar a la temperatura ambiente.

La composición resultante era una dispersión acuosa blanca con un peso en sólidos de 50,3 %.

5 EJEMPLO 2

Ensayo comparativo de la dispersión acuosa del ejemplo 1.

Se emplearon dos tipos de ensayos, un ensayo de adherencia en húmedo y un ensayo de humedad.

10 Ensayo de adherencia en húmedo

El método de ensayo empleado fué el siguiente:

- (i) Un panel de fibras aglomeradas se imprimió y pulverizó con un esmalte alquídico;
- (ii) el panel se dejó secar durante tres días y entonces se co-
churó durante la noche a 65°C;
- (iii) se vertió hacia abajo una película de 175 μ m de una mezcla acuosa de dispersión acuosa y tri-n-butil fosfato (agregado a una proporción de 2,8 g por cada 100 g de dispersión) sobre el panel y se secó al aire durante 24 horas;
- (iv) la película se rayó con una raya longitudinal simple y a continuación se rayó perpendicularmente a la raya;
- (v) el panel se sumergió en agua durante una hora y se sacó, se secó el exceso de agua, se aplicó una tira de adhesivo a las rayas cruzadas e inmediatamente se arrancó. El resultado se valoró visualmente en una escala de 1 a 5, donde 5 representa un arranque de película y 1 representa un arranque de la película sobre el área total de contacto de la tira.

25 Ensayo de humedad

Se suspendieron paneles preparados según las etapas

- 30 (i) a (iii) del ensayo de adherencia en húmedo, verticalmente

en una cabina de humedad a 38°C y 100 % de humedad durante 2 semanas. Las películas se evaluaron con relación al blanqueo (se piensa que es provocado por la formación de gotas de agua dentro de la película) a la formación de ampollas y al lustrado - un panel ideal debe mostrar un blanqueado, una formación de ampollas y un lustrado nulos.

La dispersión de polímero de adición acuosa preparada en el ejemplo 1 se sometió a estos ensayos junto con las dispersiones siguientes:

- (a) una dispersión acuosa idéntica sin cadenas de poli(óxido de alquileno);
- (b) una dispersión acuosa idéntica sin grupos polares;
- (c) una dispersión acrílica acuosa comercialmente disponible (la dispersión usada fué la "AC 508" (ex Rohm & Haas Co) un latex acrílico propio con un 46,5 % de sólidos).

Los resultados están dados en la tabla siguiente - el lustrado de todas las películas antes del ensayo de humedad se consideró como "bueno".

	<u>Clasificación en adherencia en húmedo</u>	<u>Blanqueo</u>	<u>Formación de ampoyas en húmedo</u>	<u>Lustre</u>
Dispersión según la invención	5	muy ligero	nada	bueno
Dispersión (a)	2	muy ligero	80% de la superficie	muy pobre
Dispersión (b)	1*	ligero	50% de la superficie	bueno
Dispersión (c)	4	muy severo	nada	bueno

* En este caso toda la película de latex se pela, no solamente la parte puesta en contacto con la tira.

Puede verse fácilmente que la dispersión que compren

de una combinación de grupos polares y cadenas de poli(óxido de alquileo) da resultados que son mejores que aquellos obtenidos con una dispersión acuosa comercial buena y superiores a aquellos obtenidos con una dispersión que contiene únicamente grupos polares o únicamente cadenas de poli(óxido de alquileo).

EJEMPLO 3

El efecto de mezclado de dos dispersiones acuosas de partículas de polímero, el polímero de una dispersión comprendiendo 0,9 % en peso de grupos polares, el polímero de la otra comprendiendo 2 % en peso de cadenas de poli(óxido de alquileo).

Se prepararon dos dispersiones acuosas según el método usado y los materiales empleados en el ejemplo 1 con excepción de que se empleó una dispersión que comprendía 0,9 % en peso de grupos polares sin cadenas de poli(óxido de etileno) y la otra dispersión comprendía 2 % en peso de cadenas de poli(óxido de etileno) sin grupos polares. Se mezclaron las dispersiones en proporciones en peso iguales y se ensayaron como se ha descrito en el ejemplo 2. La mezcla mostró las mismas propiedades excelentes que la dispersión acuosa preparada en el ejemplo 1.

EJEMPLO 4

Demostración de la necesidad de tener las cadenas de poli(óxido de alquileo) enlazadas al polímero.

A la dispersión acuosa del polímero de adición (a) del ejemplo 2, se agregó 1 % en peso de poli(etilen glicol) de peso molecular 700 y se disolvió. Esta mezcla se ensayó en la forma del ejemplo 2 y se evaluó como 2 en el ensayo de adherencia en húmedo, es decir comportamiento pobre, y en el ensayo de humedad, la película era muy blanca, una elevada proporción

de la superficie se convirtió en ampozas y el lustre era muy bajo. Esto contrasta notablemente con los resultados obtenidos a partir de las composiciones de los ejemplos 1 y 3.

EJEMPLO 5

5 Demostración de la necesidad de armonización con los parámetros indicados.

Un número de dispersiones de polímeros de adición acuosas se preparó según el método del ejemplo 1 donde las proporciones de grupos polares y de cadenas de poli(óxido de alquileno) (expresado como un porcentaje en peso del polímero) fueron modificadas. Las dispersiones acuosas resultantes se sometieron al ensayo de adherencia descrito en el ejemplo 2 y los resultados están dados en la tabla siguiente:

15

Dispersión No.	% de Grupos polares	% de cadenas de poli(óxido de alquileno)	% total de grupos polares y cadenas	Valoración en el ensayo de adherencia en húmedo
1	0,05	0,4	0,45	1
2	0,15	0,2	0,35	1
3	0,4	0,1	0,5	2
4	0,22	1,0	1,22	3
5	0,45	0,2	0,65	2-3
6	0,45	0,4	0,85	3
7	0,45	1,0	1,45	5
8	0,45	3,2	3,65	5
9	0,67	0,2	0,87	5
10	0,67	0,4	1,07	5
11	0,67	3,2	3,87	5
12	2,25	5,0	7,25	4-5

30

Puede verse fácilmente que una dispersión que tenga una proporción de grupos polares, cadenas de poli(óxido de alquileo) o una proporción total de grupos polares y cadenas de poli(óxido de alquileo) inferior a los límites especificados de 0,1 %, 0,2 % y 0,4 % respectivamente (dispersiones Nos. 1, 3 y 2 respectivamente) dará un resultado de adherencia en húmedo relativamente pobre. Un caso límite tal como la dispersión 5 dará un resultado mejorado y las dispersiones 7 a 10, que yacen dentro del margen total preferido de 0,7 a 5 %, todas muestran resultados de adherencia en húmedo excelentes. Las propiedades de adherencia en húmedo de la dispersión 12, que tiene una proporción total de grupos polares y de cadenas de poli(óxido de alquileo) que yace dentro del ámbito de la invención pero fuera del margen preferido, muestra algo de pelado con relación a aquellas de las dispersiones que están dentro del margen preferido, pero aún son excelentes.

EJEMPLO 6

Este ejemplo ilustra el empleo de grupos polares diferentes.

Se preparó un número de dispersiones de polímero de adición acuosas según el ejemplo 1 substituyendo las cantidades apropiadas de los siguientes monómeros polares por el metacrilato de dimetilaminoetilo de tal forma que las cantidades de grupos polares en todos los casos fuese equivalente a la del ejemplo 1.

- (a) metacrilato de t-butilaminoetilo;
- (b) N-metacriloxiacetamidoetil-N,N'-etilen úrea;
- (c) N-t-butil-N-metacriloxietil-N'-butilúrea;
- (d) N-metlólacrilamida;

donde los monómeros (a) y (b) yacen dentro del ámbito de la

invención; el monómero (c) es un monómero que contiene grupos ureido que no es soluble en agua en la proporción requerida del 1 % a 25°C; y

el monómero (d) es un monómero que contiene grupos polares que no están de acuerdo con la fórmula general indicada.

Las dispersiones preparadas con los mismos se sometieron al ensayo de adherencia en húmedo como se ha descrito en el ejemplo 2 y los resultados fueron los siguientes:

<u>Monómero</u>	<u>Evaluación de adherencia en húmedo</u>
(a)	5
(b)	5
(c)	2
(d)	2

Es evidente que solamente los monómeros polares según la invención dan resultados deseables.

EJEMPLO 7

Preparación de una dispersión de polímero acuosa en la que el polímero comprende 1 % en peso de cadenas de poli(óxido de etileno) (peso molecular 4.000) y 0,4 % en peso de grupos polares con la condición de que la reacción de grupos carboxilo sobre el polímero con un compuesto que muestre un grupo aziridina.

Los materiales y cantidades y procedimientos empleados en esta preparación fueron idénticos a los del ejemplo 1 con la excepción de que se substituyó un peso idéntico de ácido metacrílico por el metacrilato de dimetilaminoetilo.

La dispersión acuosa resultante tenía un contenido en sólidos de 50,5 %.

(b) Provisión de grupos polares

Los materiales empleados fueron los siguientes:

Dispersión acuosa (preparada como anteriormente)	700	partes
1,2-propilenimina	4,6	partes

5 La 1,2-propipenimina se agregó gradualmente con agitación a la dispersión acuosa a temperatura ambiente. Se continuó la agitación durante una hora después de que la temperatura se elevó a 80°C, se retuvo durante otra 1 ½ y a continuación se enfrió lentamente.

10 La dispersión acuosa resultante tenía un contenido en sólidos de 51,2 % y nada de imina libre.

(c) Ensayado

15 Los grupos imina son conocidos como promotores excelentes de adherencia, pero también son conocidos por conferir características de "amarilleado" a las dispersiones a las que son incorporados. Se pensaba que el empleo de grupos imina en unión con cadenas de poli(óxido de etileno) permitiría el empleo de concentraciones menores de grupos imina que los normalmente aceptables para una buena adherencia y aún permite la producción de dispersiones con comportamiento a la humedad aceptable y poca tendencia al amarilleado. Con este fin se preparó una dispersión acuosa "en blanco" como se ha descrito en la sección (a) anterior, pero omitiendo el metacrilato de metoxi poli(óxido de etileno) y el ácido metacrílico y esta se empleó para diluir la dispersión iminada en una proporción de 50 partes de dispersión "en blanco" por cada 50 partes de dispersión según la invención.

20
25
30 Se preparó una dispersión de "control" según las secciones (a) y (b) anteriores, pero se omitió el metacrilato de metoxi poli(óxido de etileno). Esta se ensayó en dos formas, sin diluir y diluida 50/50 con "en blanco".

Los métodos de ensayo fueron los empleados en el ejemplo 2 con excepción de que en el ensayo a la humedad, las películas se evaluaron con relación al amarilleado en lugar de con relación al blanqueado.

5 Los resultados están resumidos en la tabla siguiente:

	Evaluación de adherencia en húmedo	Humedad		Lustre	
		Amari- lleado	Formación de ampollas		
10	Dispersión según la invención	5	Conside- rable	nada	bueno
	Dispersión "con- trol"	4	Conside- rable	nada	razona- ble
	Dispersión según la invención di- luida 50/50 con la dispersión "en blan- co"	3	Ligero	5% de su- perficie	bueno
15	Dispersión "control" diluida 50/50 con la dispersión "en blan- co"	2	Ligero	5% de su- perficie	pobre

20 La tabla muestra que aunque la dispersión según la invención tiene una excelente resistencia a la formación de am- pollas, retención de lustre y adherencia en húmedo, tiene una gran tendencia al amarilleado. La dispersión diluida según la invención no muestra las mismas propiedades excelentes pero las propiedades permanecen comercialmente aceptables y la muestra diluida no tiene el amarilleado indeseable de la dispersión sin diluir. 25 Ambas dispersiones son superiores a las dispersiones de "control" respectivas que no tienen cadenas de poli(óxido de etileno) convenientemente enlazadas al polímero.

EJEMPLO 8

30 Este ejemplo ilustra el empleo de una forma comercial- mente disponible de monómero acrílico que incorpora cadenas de

poli(óxido de alquileo).

Se preparó una dispersión acuosa que contenía un metacrilato de metoxipoli(óxido de etileno) disponible comercialmente en el que las cadenas de poli(óxido de etileno) tienen un peso molecular de 400 (la resina empleada era N.K. éster M-9G de Shin-Nakamura Chemical Co. Ltd).

Se preparó una dispersión acuosa utilizando este material preparado usando los materiales (diferente del metacrilato de metoxi poli(óxido de etileno)) y cantidades del ejemplo 1. El método de preparación fué esencialmente el mismo pero el metacrilato de poli(óxido de metileno) se agregó 15 minutos después de la adición de los materiales E.

La dispersión resultante se ensayó según los métodos del ejemplo 2 y los resultados fueron los siguientes:

Evaluación de adherencia en húmedo	Humedad		
	Blanqueado	Formación de ampollas	Lustre
5	muy ligero	nada	bueno

Los resultados de la dispersión fueron de la misma magnitud normal elevada que los de la dispersión del ejemplo 1.

EJEMPLO 9

Demostración del efecto de cambio de naturaleza del poli(óxido de alquileo).

Se prepararon tres dispersiones acuosas usando los materiales, cantidades y método del ejemplo 1 con la excepción de que en cada caso se substituyó las cadenas de metoxipoli(óxido de etileno) por una cantidad de uno de los materiales siguientes tal que la dispersión contuviese 1 % en peso de cadenas de poli(óxido de alquileo);

(a) "Cellosolve" metacrilato * (sin unidades de óxido de etileno);

5

(b) metacrilato de metoxipoli(óxido de etileno) (poli(óxido de etileno) peso molecular 350-8 unidades de óxido de etileno);

(c) metacrilato de metoxipoli(óxido de etileno) (poli(óxido de etileno) peso molecular 3100-70 unidades de óxido de etileno);

10

* metacrilato de 2-etoxi etilo - "Cellosolve" es una marca registrada.

Las dispersiones así preparadas se ensayaron usando los métodos del ejemplo 2 y los resultados fueron los siguientes:

15

	Poli(óxido de alquileno)	Evaluación de la adherencia en húmedo	Humedad		Lustre
			Blanqueado	Formación de ampollas	
	(a)	1	muy severo	80% de superficie	muy pobre
	(b)	5	muy ligero	nada	bueno
20	(c)	5	muy ligero	nada	bueno

Únicamente aquellas cadenas de poli(óxido de alquileno) que cumplen con nuestros requisitos dieron buenos resultados en nuestra invención.

25

EJEMPLO 10

Preparación de una dispersión acuosa no acrílica según la invención.

30

Se preparó una dispersión acuosa de un polímero que consistía en acetato de vinilo, maleato de n-monobutilo y maleato de monometoxipoli(óxido de etileno) (peso molecular del

maleato de monometoxipoli(óxido de etileno era de 864) en las proporciones de 97,2/1,7/1,1 en presencia de un coloide protector de poli(alcohol vinílico) y surfactante etoxilato de poli(propilen glicol) usando métodos conocidos en el arte. La dispersión acuosa resultante se trata a continuación con 1,2-propilen imina como se ha descrito en el ejemplo 7 para dar una dispersión en la que el polimer comprendía 0,7 % de grupos polares y 1 % de cadenas de poli(óxido de alquilenos).

Esta dispersión acuosa y una dispersión acuosa de poli(acetato de vinilo) se sometieron a ensayos tal como los descritos en el ejemplo 2. Los resultados fueron los siguientes - el lustre original se evaluó como "medio".

Dispersión	Adherencia en húmedo	Humedad		Lustre
		Blanqueado	Formación de ampollas	
Según la invención	5	nada	nada	medio
Poli(acetato de vinilo)	1	muy severo	nada	pobre

La dispersión acuosa según la invención dió resultados muy superiores a los dados por la dispersión convencional de poli(acetato de vinilo).

EJEMPLO 11

Preparación de un ensayo comparativo de una composición de revestimiento que comprende una dispersión acuosa según la invención.

La composición de revestimiento preparada era una formulación blanca pulimentada para uso externo.

Agua	11,54 partes
Hexametafosfato sódico	0,38 partes

Pigmento de dióxido de titanio	23,00 partes
Hidroximetil celulosa	0,14 partes
Fosfato de tributilo	1,58 partes

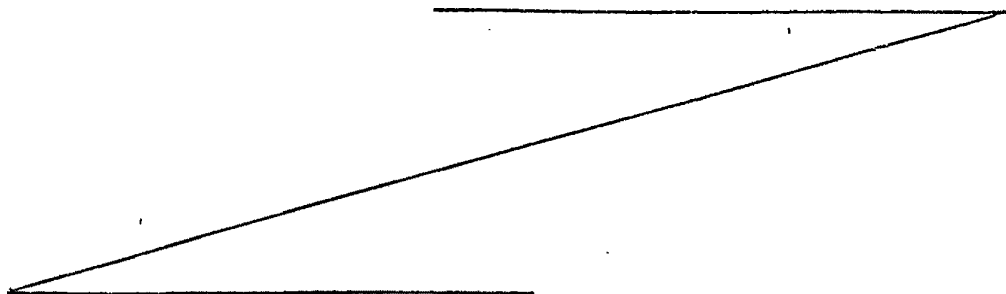
5 Los materiales siguientes se mezclaron entonces para dar una composición de revestimiento:

Base (preparada anteriormente)	41,90 partes
Dispersión acuosa (del ejemplo 1)	52,75 partes
Agua	<u>5,35 partes</u>
	100,00 partes

10 La base se empleó también para preparar una composición de revestimiento de forma idéntica a partir de las dispersiones acuosas (a) y (c) del ejemplo 2, la cantidad de agua se ajustó para dar 100 partes.

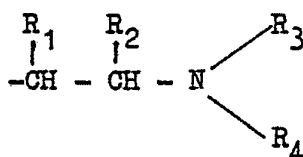
15 La composición de revestimiento se sometió al ensayo de adherencia en húmedo del ejemplo 2. La composición basada en las dispersiones acuosas (a) y (c) del ejemplo 2 falló en casi toda el area contactada por la tira pero la composición basada en la dispersión acuosa según la invención no mostró fallo.

20 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^a.- Dispersión acuosa de partículas de al menos un polímero de adición, formador de película de monómero alfa,beta-etilénicamente insaturado, uno al menos de cuyos polímeros comprende una proporción de grupos polares elegidos de entre grupos amina, ureido y tioureido, y caracterizada porque (a) los grupos polares se eligen como sigue: (i) los grupos amina corresponden a la fórmula general:



donde R₁, R₂ son H, CH₃ ó OH; R₃, R₄ son H ó grupos C₁-C₄ alquilo o hidroxialquilo; (ii) los grupos ureido o tioureido son tales que la solubilidad en agua de un compuesto que comprenda uno de tales grupos enlazado directamente a un grupo metacrilo sea de al menos 1 % en peso a 25°C; (b) al menos un polímero adicional que comprende cadenas de poli(óxido de alquileno) que comprende en promedio al menos cuatro unidades de óxido de etileno, que son solubles en agua y enlazados al polímero por enlaces covalentes; (c) en la dispersión están presentes partículas polímeras en una proporción de al menos 0,2 % en peso del total del polímero formador de película de cadenas de poli(óxido de alquileno) y al menos 0,1 % en peso del total del polímero formador de película de grupos polares; y (d) los pesos combinados de las cadenas de poli(óxido de alquileno) y los grupos polares comprenden de 0,4 a 9,0 % en peso del total del polímero formador de película.

2^a.- Dispersión acuosa de partículas de polímero de

adición según la reivindicación 1, caracterizada porque las cadenas de poli(óxido de alquileno) se proporcionan al polímero por la incorporación en el polímero de monómero alfa,beta-etilénicamente insaturado que comprende tales cadenas.

5 3ª.- Dispersión acuosa de partículas de polímero de adición según la reivindicación 1, caracterizada porque los grupos polares en el polímero son suministrados por la incorporación al polímero de monómeros alfa,beta-etilénicamente insaturados que contienen tales grupos.

10 4ª.- Dispersión acuosa de partículas de polímero de adición según la reivindicación 1, caracterizada porque los grupos polares en el polímero son suministrados por la reacción de grupos reactivos en el polímero con un compuesto que muestre un grupo reactivo complementario y en adición que muestre o sea capaz de generar tal grupo polar.

15 5ª.- Dispersión acuosa de partículas de polímero de adición según la reivindicación 3, caracterizada porque el monómero se elige de entre el grupo que comprende dimetilaminoetil metacrilato de, metacrilato de t-butil-aminoetilo y N-metacriloxiacetamidoetil-N,N'-etil urea.

20 6ª.- Dispersión acuosa de partículas de polímero de adición según la reivindicación 4, caracterizada porque los grupos reactivos del polímero son grupos carboxilo y el compuesto muestra un grupo aziridina.

25 7ª.- Dispersión acuosa de partículas de polímero de adición según la reivindicación 1, caracterizada porque el polímero de adición comprende al menos 30 % en peso de monómeros acrílicos tal como se ha definido anteriormente.

30 8ª.- Dispersión acuosa de partículas de polímero de adición según la reivindicación 1, caracterizada porque el pe-

so combinado de los grupos polares y de las cadenas de poli(óxido de alquileno) comprende 0,7 a 5 % del peso total del polímero de adición formador de película.

5 9ª.- Dispersión acuosa de partículas de al menos un polímero de adición, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 28 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 20 OCT. 1978

10

DULUX AUSTRALIA LTD.

J. M. GOMEZ AGUIRRE Y COMBO
p. p. Firmado J. Suarez Diaz

