

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

05 FEB. 1979

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

ES

(11) NUMERO	(10) A I
(21) 474505	
(22) FECHA DE PRESENTACION	
27 007 1978	

474505

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
20096/78	17 de mayo de 1.978	INGLATERRA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B05D	

(64) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN REVESTIMIENTO SUPERFICIAL SOBRE UN SUSTRATO.

(71) SOLICITANTE (S)
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.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la producción de revestimientos protectores y decorativos sobre superficies, particularmente sobre superficies de carrocerías de automóviles.

5 Es bien conocido el formular composiciones de revestimiento, especialmente las utilizadas en la industria automovilística, a base de resinas acrílicas, es decir polímeros ó copolímeros de uno o más ésteres alquílicos de ácido acrílico o metacrílico.

10 Estas composiciones dan lugar, sin embargo, a ciertas dificultades, especialmente bajo las condiciones de aplicación por pulverización normalmente utilizadas en el pintado de carrocerías de automóviles. La necesidad de conseguir un buen flujo del revestimiento después de su aplicación, al objeto de lograr un brillo máximo, puede ser difícil de conseguir simultáneamente con la evitación de un flujo excesivo de la composición durante la operación de pulverización, con la aparición del fenómeno "corrimiento", particularmente en los bordes agudos o vértices de un sustrato de configuración complicada.

20 Se ha encontrado ahora que estas dificultades pueden reducirse al mínimo o eliminarse si la composición de revestimiento contiene micropartículas de polímero de un tipo específico.

25 Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para la producción de un revestimiento superficial sobre un sustrato, que comprende (i) aplicar por pulverización a la superficie del sustrato una composición que comprende (A) una resina acrílica formadora de película, como a continuación se define; (B) un diluyente líquido orgánico volátil en el cual

30

se transporta la resina acrílica; (C) micropartículas de polí-  
mero como a continuación se definen, en una cantidad de por lo  
menos 3 % del peso agregado de la resina (A) y micropartículas,  
que son insolubles y dispersables de forma estable en la combi-  
5 nación de la resina acrílica (A) y diluyente (B); (D) un pig-  
mento, distinto a un pigmento metálico en escamas, que está  
también dispersado en la combinación de resina acrílica y di-  
luyente; y (ii) evaporar a continuación el diluyente volátil  
para formar una película de polímero sobre la superficie.

10 La resina acrílica usada en el proceso de la inven-  
ción puede ser cualquier polímero o copolímero formador de pe-  
lícula de uno o más ésteres de alquilo de ácido acrílico o me-  
tacrílico, opcionalmente junto con otros monómeros etilénica-  
mente insaturados, tales como acetato de vinilo, propionato de  
15 vinilo, acrilonitrilo, estireno o viniltolueno. Estos políme-  
ros pueden ser de tipo termoplástico o de tipo termoendurecible  
con reticulación. Los ésteres acrílicos adecuados para ambos  
tipos de polímeros, incluyen: metacrilato de metilo, metacri-  
lato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo,  
20 acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexi-  
lo. Cuando se requiera que el polímero sea del tipo reticulan-  
te, los monómeros funcionales adecuados de utilizar además de  
los anteriores, incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico,  
metacrilato de hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, me-  
25 tacrilato de 2-hidroxipropilo, N-(alcoximetil) acrilamidas y  
N-(alcoximetil) metacrilamidas, en donde el grupo alcoxi puede  
ser, por ejemplo, un grupo butoxi, acrilato de glicidilo y meta-  
crilato de glicidilo. La composición puede en ese caso conte-  
ner también un agente de reticulación, tal como un diisociana-  
30 to, un diepóxido o, especialmente, una resina nitrogenada, es

decir un condensado de formaldehído con un compuesto nitrogenado tal como urea, tiourea, melamina o benzoguanamina, o un éter de alquilo inferior de dicho condensado, en el cual el grupo alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono. Agentes reticulantes particularmente adecuados son los condensados de melamina-formaldehído en los cuales una proporción sustancial de los grupos metilol han sido eterificados por reacción con butanol.

Cuando se usa un agente de reticulación, para los fines de la presente descripción, dicho reticulante es considerado como parte del constituyente (A) formador de película.

La composición usada según la invención puede incorporar un catalizador adecuado para la reacción de reticulación entre el polímero acrílico y el agente reticulante, por ejemplo, un compuesto de reacción ácido tal como fosfato ácido de butilo, maleato ácido de butilo o ácido p-toluenosulfónico. Alternativamente, la acción catalítica puede suministrarse por incorporación de grupos ácido libres en el polímero acrílico, por ejemplo mediante el uso de ácido acrílico o metacrílico como comonomero en la preparación del polímero.

Según una modalidad de la invención, la resina acrílica (A) se encuentra en un estado de dispersión estable en el líquido diluyente (B), el cual en dicho caso será un no disolvente para la resina. Los métodos para preparar dichas dispersiones poliméricas son bien conocidos en la técnica y se considerarán adicionalmente a continuación en conexión con la producción de las micropartículas poliméricas (C).

En otra modalidad, la resina acrílica (A) se disuelve en el diluyente (B); el polímero se puede preparar entonces por polimerización en solución del monómero o monómeros consti

5        tuyentes, en presencia de catalizadores o iniciadores adecuados, cuando sea necesario. Convenientemente, la polimerización se puede efectuar en el mismo líquido orgánico que constituye el diluyente (B) o en un líquido que ha de formar parte del diluyente. Alternativamente, la resina (A) puede prepararse en una operación previa separada (por ejemplo, por polimerización en emulsión acuosa del monómero) y disolverse entonces en un líquido orgánico adecuado.

10        Según otra modalidad, la resina (A) puede estar parcialmente en dispersión y parcialmente en solución en el diluyente (B).

15        El constituyente (B) líquido orgánico volátil de la composición puede ser cualquiera de los líquidos, o mezclas de líquidos, utilizados convenientemente como disolventes de polímeros 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 20        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 de la resina acrílica (A), de acuerdo con los principios ya conocidos en la técnica de los recubrimientos, para 25        que la resina sea soluble o insoluble en el diluyente, según se requiera.

30        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, compuestas de un polímero que tiene una temperatura de transición cristal-líquido.

superior a 0°C y que son insolubles en la combinación de resina (A) y diluyente (B), y que están 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 etilénicamente insaturado que da lugar a un segundo polímero acrílico que es compatible con la resina acrílica (A) formadora de película y soluble en la combinación de polímero (A) y diluyente (B). El segundo polímero acrílico 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 de resina (A) 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 resina (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 resina (A) y di

luyente (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 resina (A) en el diluyente (B). Cuando la resina (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 resina acrílica. 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, 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, trimetiloletano, 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 sebáico, 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

te amplia de las especies moleculares formadas en una polimerización de condensación, es difícil asegurar que todas estas especies están de hecho reticuladas.

5 La composición química y el grado de reticulación del polímero de las micropartículas pueden ser tales que tenga per se una Tg (temperatura de transición cristal-líquido) por encima de 0°C, es decir, bajo condiciones normales de uso de la composición aplicada por pulverización, las micropartículas tendrán una consistencia dura y vítrea.

10 Tal como se ha establecido anteriormente, es necesario que las micropartículas de polímero estén dispersadas en forma estable en la combinación de resina (A) y líquido diluyente (B). Se entiende por "dispersadas en forma estable" el que las partículas están impedidas de flocular o agregarse por  
15 medio de una barrera estérica alrededor de las partículas, cuyas cadenas polímeras están solvatadas por dicha combinación y por lo tanto se encuentran en una configuración de cadena extendida. En este contexto, se entiende por "solvatación" el que las cadenas polímeras en cuestión, si son moléculas independientes, son solubles realmente en la combinación en cuestión; 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  
20 forma permanente a las partículas. Se comprenderá que las cadenas polímeras estabilizantes a utilizar, se seleccionarán  
25 con referencia a la naturaleza del diluyente líquido y resina acrílica formadora 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  
30 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:

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 resultante, 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 polimerización 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 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 están descritos en el arte

anterior (Memorias de Patentes Británicas Nº 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).

5 La elección de monómeros insaturados adecuados para la producción de micropartículas que tienen la Tg requerida y otras características, no presentará dificultad alguna para los expertos en la técnica de los polímeros. Entre los monómeros adecuados, pueden mencionarse metacrilato de metilo, estireno y acetato de vinilo, teniendo sus homopolímeros valores Tg de apro-  
10 ximadamente 105°, 100° y 32°C respectivamente. Cuando se desea un valor Tg inferior al del homopolímero, éstos monómeros "duros" pueden copolimerizarse con una proporción adecuadamente elegida de un monómero "blando", tal como acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo o metacrilato de  
15 butilo. Cuando el polímero en micropartículas es producido por el proceso de polimerización en dispersión del monómero o monómeros en un medio orgánico, puede existir un límite impuesto sobre la proporción de monómeros "blandos" que puede incluirse por la necesidad de asegurar que el copolímero resultante no  
20 sea demasiado soluble, incluso en líquidos orgánicos de baja polaridad tales como hidrocarburos, para que tenga lugar la formación de una dispersión estable de las micropartículas. Los expertos en la materia podrán encontrar, sin embargo, si es necesario con ayuda de una simple experimentación, las composicio-  
25 nes adecuadas de monómeros para satisfacer los citados requerimientos.

30 La producción específica de dispersiones de partículas de polímeros de adición reticulados, se puede lograr incluyendo, en los monómeros elegidos, 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 No. 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.

Se pueden incluir pequeñas proporciones de comonómeros 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 N° 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<sup>o</sup> 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 y aquí, como con los polímeros del tipo adición anteriormente indicados, será evidente para los expertos en la materia que reactantes particulares han de ser elegidos con el fin de producir un polímero en micropartículas que tengan la Tg requerida y otras características.

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.

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 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 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 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-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 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 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 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 (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 el polímero acrílico auxiliar por polimerización de monómero etilénicamente insaturado 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 acrílico 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 etilénicamente insaturados ya descritos en conexión con la producción del polímero (A) o de otros monómeros adecuados, tal como será

evidente para los expertos 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 polímero 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 de los cuales 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 micropartículas con la dispersión ó solución del polímero acrílico (A) formador de película. Se comprenderá, a partir de lo anterior, que en función de la definición de la invención dada anteriormente, la resina (A) formadora 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 recubrimiento.

Como alternativa a la utilización, en medios orgánicos, 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 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 pig-

mento. Por analogía adicional con la dispersión de pigmentos, la 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 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 o dispersión 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 de resina acrílica (A) formadora 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. 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 composiciones usadas en el proceso de la invención pueden incorporar, además de la resina acrílica (A), el diluyente (B) y las micropartículas poliméricas (C), pigmentos (D) como los normalmente utilizados en la técnica de los revestimientos, distintos a los pigmentos metálicos en escamas. Dichos pigmentos pueden tener un tamaño de partícula del orden de 1 a 50 micras y pueden ser de naturaleza inorgánica, por ejemplo dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, cromato de plomo o negro de humo, o de naturaleza orgánica, por ejemplo azul de ftalocianina, verde de ftalocianina, violeta de carbazol, amarillo de antrapirimidina, amarillo de flavantrona, amarillo de isoindolina, azul de indantrona, violeta de quinacridona y rojo de perileno. Cualquiera de los pigmentos anteriores puede estar presente en las composiciones de revestimiento en una proporción de 2 a 50 % del peso agregado de resina acrílica (A) y micropartículas (C). El término "pigmento" se utiliza aquí para abarcar también a las cargas y extendedores convencionales, tales como talco o caolín. Dichos pigmentos, pueden incorporarse en las composiciones con ayuda de dispersantes conocidos, por ejemplo un polímero acrílico, que son compatibles con la resina acrílica (A). Igualmente, cualquier dispersante polimérico usado se considera parte del constituyente (A) formador de película.

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.

5 Cuando el polímero acrílico (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.

10 La proporción del agente reticulante, con respecto al polímero acrílico reticulable 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 pre-  
15 ferida 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  
20 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, o bien el polímero acrílico (A) formador de película de la composición puede contener grupos  
25 ácido libres.

Las composiciones de la invención se pueden aplicar a un sustrato según cualquiera de los procesos de pulverización conocidos, tales como pulverización con aire comprimido, pulverización electrostática, pulverización en caliente y pul-  
30 verización sin aire, y son adecuados cualquiera de los métodos

manuales o automáticos. Mediante estos procedimientos se puede conseguir una mejora de 15-20 % en el espesor de pintura que puede aplicarse antes de que se presente el "corrimiento", sin la pérdida de brillo, pobre apariencia y bajo contenidos en sólidos en la pulverización que resultan de los intentos de mejorar la resistencia al corrimiento por otros métodos (por ejemplo, aumentando el peso molecular promedio del polímero formador de película o incluyendo en la composición auxiliares inorgánicos controladores del corrimiento).

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 %)	12,081 partes
Hexano	2,959 partes
Heptano	15,821 partes

El recipiente y su contenido se purga con gas inerte; la temperatura de los reactantes se eleva a 100°C.

A los disolventes en reflujo se añaden los siguientes ingredientes premezclados, en forma de una sola adición rápida:

Metacrilato de metilo	0,972 partes
Acido metacrílico	0,020 partes
Azodiisobutironitrilo	0,077 partes
Estabilizante de copolímero de injerto (solución al 33 %, como mas abajo se describe)	0,362 partes

El contenido del recipiente se mantiene entonces a reflujo durante 30 minutos, para formar una dispersión de se

millas-polímero. Se premezclan los siguientes ingredientes y se alimentan al hidrocarburo que retorna del condensador a una velocidad uniforme y durante un periodo de 3 horas:

	Metacrilato de metilo	18,460 partes
5	Acido metacrílico	0,188 partes
	Metacrilato de glicidilo	0,188 partes
	Azodisobutironitrilo	0,247 partes
	Solución estabilizante de copolímero de injerto (como mas abajo se describe)	3,885 partes
10	Dimetilaminoetanol	0,036 partes

Terminada la alimentación, la mezcla de reacción se mantiene bajo reflujo durante 3 horas, obteniéndose una dispersión fina de micropartículas gelificadas insolubles. El contenido total en sólidos de la dispersión es de 38-40 %; el contenido en micropartículas insolubles es de 26 % y el polímero del cual están compuestas las micropartículas tiene una temperatura de transición cristal-líquido de 80 a 100°C.

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 obtenida en la etapa (a)	55,296 partes
Xileno	16,640 partes.

5 La carga se calienta a la temperatura de reciclo en una atmósfera de gas inerte y se separan 2,5-3,9 partes de destilado hasta que la temperatura alcanza 115°C. Se premezclan los siguientes ingredientes y se alimentan a una velocidad constante en un periodo de tres horas al hidrocarburo que retorna del condensador:

10	Metacrilato de metilo	2,894 partes
	Acrilato de hidroxietilo	1,651 partes
	Acido metacrílico	0,429 partes
	Metacrilato de butilo	3,197 partes
	Acrilato de 2-etilhexilo	3,301 partes
15	Estireno	4,946 partes
	Perbenzoato de terc-butilo	0,392 partes
	Prim-octilmercaptan	0,183 partes
	Solución de estabilizador de copolímero de injerto (como se describe en la etapa (a))	1,495 partes.

20 Terminada la alimentación, la mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de reciclo durante dos horas y se enfría a continuación; se añade la siguiente mezcla disolvente:

n-Butanol	2,944 partes
Acetato de butilo	8,833 partes.

25 La composición así obtenida tiene un contenido total en sólidos del 40 % y el contenido en micropartículas gelificadas insolubles es del 23 %.

(c) Preparación de la composición de revestimiento

(i) Composiciones blancas de alto contenido en pigmento

30 Se mezclan las siguientes series de ingredientes

identificados en las columnas I y II respectivamente:

	I	II
5		
10		

Las pinturas blancas así obtenidas tienen las siguientes características:

	Viscosidad (B.S. copa B4 a 25°C):	61 segundos	44 segundos
15	Contenido en no volátiles:	64 %	61 %

La resina de copolímero acrílico tiene la composición: estireno 30 partes, metacrilato de metilo 15 partes, metacrilato de butilo 17 partes, acrilato de 2-etilhexilo 20 partes, acrilato de hidroxietilo 15 partes, ácido metacrílico 3 partes. La resina tiene un peso molecular promedio en peso de 6.000-7.000.

Se pulverizan paneles metálicos emprimados con cada una de las dos composiciones sin diluir, para dar una capa de "cuña" de un espesor de película variable. Cada panel se deja en posición vertical durante 30 minutos y se cochuran luego, de nuevo en posición vertical, durante 15 minutos a 130°C.

En cada caso se determina el espesor de película en el cual se presenta primeramente el "corrimiento".

El panel acabado con la composición I experimenta el corrimiento a un espesor de película de 60-65 micras y superior,

pero los paneles acabados con la composición II experimentan solo el corrimiento a un espesor de película de 70-75 micras y mayor.

5 Esta mejora en la resistencia al corrimiento ocurre incluso aunque la muestra I tenga una mayor viscosidad y contenga menos disolvente, cuando se pulveriza, que la muestra II.

(ii) Composiciones azules de bajo contenido en pigmento

Se mezclan las siguientes series de ingredientes identificados en las columnas I y II respectivamente:

	<u>I</u>	<u>II</u>
10 Resina butilada de melamina-formaldehido (solución al 65 % en butanol)	18,1	18,1 partes
Dispersión de azul Prusia (30 % en xileno)	12,0	12,0 partes
15 Dispersión de dióxido de titanio (68,7 % en xileno)	0,4	0,4 partes
Dispersión de verde de ftalocianina (16,4 % en xileno)	0,2	0,2 partes
Solución de resina acrílica termoendurecible (solución al 65 % en xileno)	40,7	29,6 partes
20 Dispersión de micropartículas modificadas de la etapa (b)	-	18,3 partes
Polímero promotor de flujo (solución al 10 % en xileno)	0,6	0,6 partes
Xileno	8,0	8,0 partes
Dipenteno	6,0	6,0 partes

25 Las pinturas azules así obtenidas tienen las siguientes características:

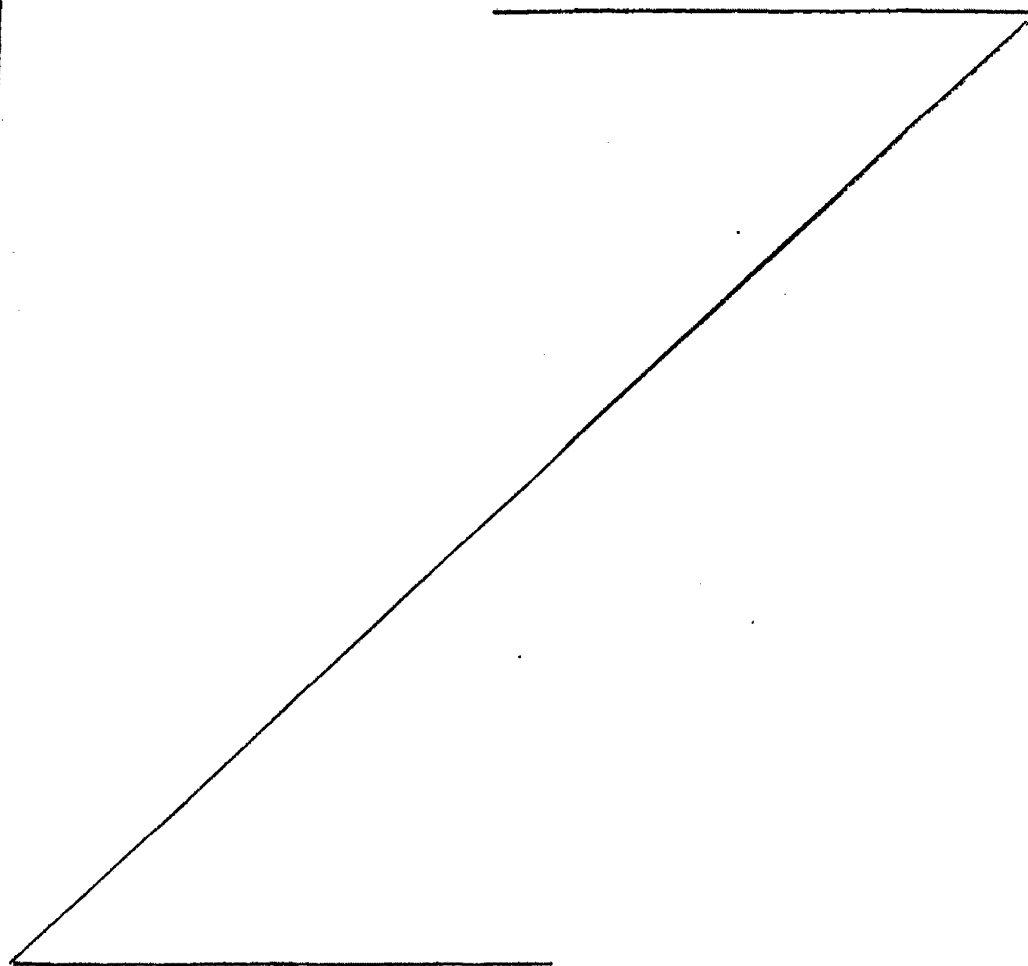
	<u>I</u>	<u>II</u>
Viscosidad (copa B3 B.S. a 25°C)	91 segundos	99 segundos
Contenido no volátil	51 %	46 %

30 La solución de resina acrílica usada es igual a la

descrita para la pintura blanca en (i) anteriormente. Los paneles fueron pulverizados y cochurados de forma idéntica a la descrita anteriormente en (i).

5 El panel acabado con la composición I experimentó el corrimiento a un espesor de película de 66 micras, mientras que el panel acabado con la composición II experimentó solamente el corrimiento a un espesor de película superior a 80 micras.

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



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de un revestimiento superficial sobre un sustrato, caracterizado porque comprende las etapas de:

5 (i) aplicar por pulverización sobre la superficie del sustrato, una composición que incluye:

(A) una resina acrílica formadora de película;

(B) un diluyente líquido orgánico volátil, en el cual se transporta la resina acrílica;

10 (C) micropartículas poliméricas, en una cantidad de al menos 3% del peso agregado de resina formadora de película (A) y micropartículas, cuyas micropartículas son insolubles y dispersables de forma estable en la combinación de resina acrílica (A) y diluyente (B); y

15 (D) un pigmento, distinto a un pigmento metálico en escamas, que también está dispersado en la combinación de resina acrílica y diluyente; y

(ii) evaporar a continuación el diluyente volátil para formar una película de polímero sobre la superficie.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina acrílica es un polímero o copolímero de uno o más ésteres de alquilo de ácido acrílico o metacrílico, opcionalmente junto con otros monómeros etilénicamente insaturados.

25 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la resina acrílica es del tipo termoendurecible, reticulante, y la composición contiene además un agente reticulante.

30 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la resina acrílica (A) es

insoluble en el diluyente (B) y se encuentra en un estado de dispersión estable en el mismo.

5 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la resina acrílica (A) se disuelve en el diluyente (B).

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la resina acrílica (A) se encuentra parcialmente en dispersión y parcialmente en solución en el diluyente (B):

10 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el polímero de las micropartículas es un polímero acrílico.

15 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el polímero de las micropartículas es un polímero de condensación.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el polímero de las micropartículas está reticulado.

20 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque las micropartículas se obtienen por polimerización en dispersión de monómeros, en un líquido orgánico en el cual el polímero resultante es insoluble, en presencia de un agente estabilizante estérico anfipático, cuya molécula contiene un componente polimérico que es solvatable por el líquido en el cual se prepara la dispersión, y otro componente que relativamente no es solvatable por dicho líquido y que es capaz de asociarse con las partículas de polímero producidas.

30 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el agente estabilizante anfipático es un copo-

límero de injerto que comprende una espina dorsal, que es el componente no solvatable o "ancla", y una pluralidad de cadenas poliméricas solvatables pendientes de dicha espina dorsal.

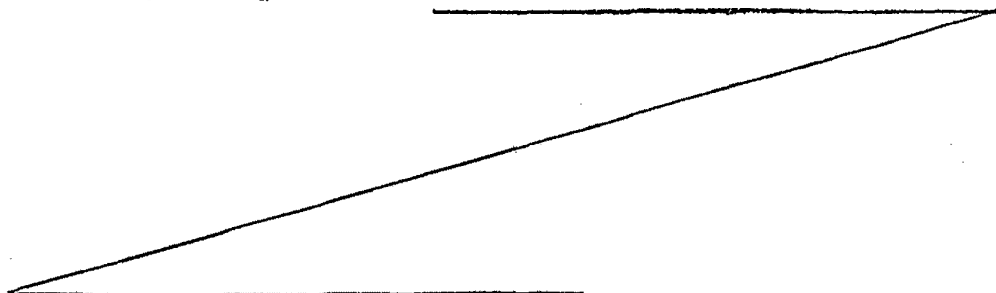
5 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la espina dorsal polimérica es una cadena de polímero acrílico derivada predominantemente de metacrilato de metilo y las cadenas pendientes son residuos de poli(ácido 12-hidroxiesteárico).

10 13.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque los monómeros a partir de los cuales se forma el polímero auxiliar son tales que durante su polimerización se desarrollan enlaces covalentes entre las cadenas del polímero auxiliar y las de las micropartículas.

15 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque las micropartículas de polímero (C) están presentes en una proporción de 2 a 30% del peso agregado de resina acrílica (A) y micropartículas.

20 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque las micropartículas poliméricas (C) están presentes en una proporción de 5 a 20% del peso agregado de resina acrílica y micropartículas.

25 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque el pigmento (D) está presente en una proporción de 2 a 50% del peso agregado de resina acrílica y micropartículas.



17.- Procedimiento para la producción de un revestimiento superficial sobre un sustrato, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 31 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid 25 OCT. 1978

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. M. GÓMEZ AGUIRRE Y FORNIELES

p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

