

288451

PATENTE DE INVENCION

Your Case No. 18.729

288451

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de dispersiones
acuosas copolímeras, formadoras de película"

Solicitante:

AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, residente en Berdan Avenue, Township of Wayne, Estado de New Jersey, EE. UU. de A.

Esta invención se refiere a nuevas dispersiones acuosas. Más particularmente, esta invención se refiere a dispersiones o látex acuosos reactivos nuevos, es decir, entrelazables y

5. que contienen copolímero, que, cuando se aplican

288451



- 2 -

como revestimiento sobre un substrato, se secan y se tratan con calor, proporcionan películas brillantes, continuas, substancialmente insolubles e infusibles que tienen, además, excelente resistencia mecánica, dureza, resistencia química y transparencia.

Las dispersiones acuosas formadoras de película que contienen copolímero, especialmente aquellas en donde el copolímero se ha preparado mediante la copolimerización por emulsión de por lo menos un monómero acrílico, son ya bien conocidas en la industria y se han utilizado en una variedad de aplicaciones de revestimiento. En general, los monómeros utilizados para preparar tales copolímeros de emulsión, son de dos tipos diferentes monómeros endurecibles, es decir, aquellos cuyas temperaturas de transición cristalina (T_g , según se mide graficando el volumen específico de homopolímeros preparados a partir de los mismos, contra la temperatura; véase Tobolsky, "Properties and Structure of Polymers", (New York; John Wiley & Sons, Inc., 1960), en las páginas 61 a 71) son superiores a aproximadamente 30-35°C., y que tienden a formar polímeros duros, relativamente rígidos, y monómeros ablandables, es decir, aquellos cuyas temperaturas de transición cristalina son inferiores a aproximadamente 15-20°C., y que tienden a formar polímeros blandos, flexibles.

Hasta ahora, las dispersiones de copolímeros de emulsión que contienen una cantidad pre-

288451



- 3 -

- ponderante de monómeros endurecibles o ablandables, en su mayor parte, han probado ser insatisfactorias en lo referente a películas. Así, en aquellas en las que se utilizan monómeros endurecibles en cantida -
5. des mayores, los polímeros resultantes, a menos que estén plastificados, no formarán películas a temperatura ambiente o aún a temperaturas superiores mediante simple deposición. Además, añadiendo un plastificador no reactivo convencional, v. gr., ftalato
 10. de dibutilo, ftalato de dioctilo, isoforona, éteres y ésteres de celosolve, y similares, el polímero, se crean más problemas de los que resuelve, ya que la pérdida de plastificador, ya sea durante la formación de la película o después de la misma, por volatilización normal, puede conducir a muchos cambios perjudiciales en las propiedades físicas de la película, tales como debilitamiento, encogimiento, y similares. Además, aún si estos plastificadores permanecen en la película una vez que se han realizado -
 20. los propósitos de reducir las partículas poliméricas dispersas para formar una película continua, - tienden a provocar una o más propiedades indeseables, tales como ablandamiento, carencia de brillo, falta de resistencia a los solventes, y similares.
 25. Igualmente, los defectos fundamentales encontrados en películas formadas a partir de copolímeros de emulsión que contienen una cantidad preponderante de monómeros ablandables, son tales que impiden su consideración para muchas aplicaciones importantes,
 30. ya que aunque tales copolímeros forman fácilmente

288451



- 4 -

películas continuas, y por lo tanto no necesitan -
plastificador, estas películas carecen de dureza y
resistencia a los agentes químicos y solventes, -
esenciales para las muchas aplicaciones de revesti
5. miento o de formación de película.

Se ha descubierto ahora que una clase -
particular de materiales reactivos, a saber, las
melaminas altamente alcoximetiladas, no sólo fun -
cionan como plastificadores para los copolímeros -
10. de emulsión formadores de película que contienen -
cantidades de monómeros endurecibles, v.gr., meta -
crilato de metilo, de modo que no formarán pelícu -
las a temperatura ambiente por simple deposición,
permitiendo así el uso de tales copolímeros en la
15. preparación de películas continuas, sino que sir -
ven también para entrelazar películas continuas -
preparadas a partir de copolímeros de esta clase,
que contienen comonómeros que tienen grupos funcio
20. nales reactivos con un grupo N-hidroximetilo o-al -
coximetilo para formar películas substancialmente
insolubles e infusibles.

Según se indicó anteriormente, las nue -
vas dispersiones acuosas, comprenden dos componen -
tes esenciales. El primero de éstos es un copolíme
25. ro de emulsión reactivo, insoluble en agua, prepa -
rado a partir de aproximadamente 50 % a aproximada
mente 98 % en peso, y preferiblemente de aproxima
damente 65 % a aproximadamente 90 % en peso, con
base en el peso total de los monómeros en el copo -
30. límero, de (A) un comonómero endurecible, monoeti -

288451

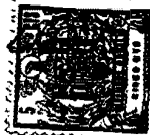


W. - 5 -

- lénicamente insaturado, que no contiene grupos -
funcionales que sean reactivos con un grupo N-hi-
droximetilo o-alcoximetilo, y de aproximadamente
2 % a aproximadamente 20 % en peso, y preferible-
5. mente de aproximadamente 5 % a aproximadamente -
10 % en peso, con base en el peso total de monóme-
ros en el copolímero, de (B) un comonómero monoe-
tilénicamente insaturado que contiene un grupo -
funcional que es reactivo con un grupo N-hidroxi-
10. metilo o-alcoximetilo, v.gr., un grupo carboxilo,
de amida o hidroxilo.

- El comonómero (A) preferido es metacri-
lato de metilo. Sin embargo, pueden emplearse tam-
bién, además de, o en vez del metacrilato de meti-
15. lo, otros metacrilatos de alquilo inferior en don-
de el grupo alquilo inferior contiene de la 4 áto-
mos de carbono, v.gr., metacrilato de etilo, meta-
crilato de propilo, metacrilato de n-butilo, meta-
crilato de isobutilo, y similares, así como sus -
20. mezclas. Además, el metacrilato o los metacri-
lato de alquilo inferior presentes, pueden reempla-
zarse totalmente o en parte con uno o más comonó-
meros endurecibles diferentes, tales como estire-
no, alquilestirenos, tales como p-metilestireno y
25. similares, halogenoestireno tales como cloroesti-
reno y similares, acrilonitrilo, metacrilonitrilo,
metacrilato de t-amilo, acrilato de t-butilo, acri-
lato de t-amilo, metacrilato de bencilo, cloruro
de vinilo, y similares.

30. El comonómero (B) es preferiblemente un



- ácido acrílico (incluyendo alcacrílico, halogenoacrílico, y similares) una amida de ácido acrílico, un éster alquílico hidroxilado de un ácido acrílico, o una mezcla de tales monómeros, y además es preferiblemente un cononómero endurecible.
5. Entre estos monómeros que contienen un grupo reactivo se encuentran ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido alfa-cloroacrílico, y similares; las amidas correspondientes, v.gr., acrilamida, metacrilamida, y similares, y ésteres alquílicos hidroxilados de ácido acrílico y metacrílico tales como acrilato de beta-hidroxietilo, metacrilato de beta-hidroxietilo, alfa'-cloroacrilato de beta-hidroxietilo, acrilato de gama-hidroxipropilo, metacrilato de delta-hidroxibutilo, y similares.
- 10.
- 15.

- Si se desea, el copolímero de emulsión reactivo, insoluble en agua puede incluir también (C) un comonómero ablandable monoetilénicamente insaturado que no contiene grupos funcionales que son reactivos con un grupo N-hidroximetilo o -alcoximetilo. Estos monómeros ablandables comprenden preferiblemente un acrilato de alquilo en donde el grupo alquilo es no terciario, es decir, no incluye átomos de carbono terciarios, y contienen de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de octilo, acrilato de dodecilo y similares, así como sus mezclas y -
- 20.
- 25.
- 30.

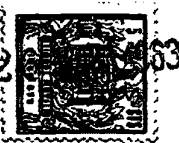
288451



- 7 -

- puede estar presente en el copolímero en cantidades que varían de 0 % a aproximadamente 45 % en peso, - con base en el peso total de los monómeros en el copolímero, dependiendo de las propiedades o combinaciones de propiedades, v.gr., dureza acoplada con flexibilidad, deseadas en el producto final. El comonúmero (C), si se emplea, reemplazará generalmente parte del comonúmero (A) pero en cualquier caso, la cantidad total de monómero o monómeros endurecibles presentes será tal que el copolímero, si no está plastificado, será incapaz de formar películas - continuas a temperaturas ambientes. Esto significa usualmente que el copolímero contendrá no menos de aproximadamente 50 % en peso, con base en el peso total de monómeros en el copolímero, del monómero o monómeros endurecibles. Además, en cada caso, la cantidad total de comonúmeros (A), (B) y (C) empleada, será igual a 100 %.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los métodos apropiados para la preparación de copolímeros de emulsión acuosa del tipo empleado en la práctica de la presente invención, a partir de monómeros tales como aquellos indicados anteriormente, son tan numerosos y tan bien conocidos en la técnica que en la presente es necesario solamente - el tratamiento más superficial. En general, los comonúmeros seleccionados se emulsifican en agua, utilizando de aproximadamente 1 % a aproximadamente - 10 % en peso, con base en el peso total de monómeros presentes, de un agente emulsificante convencional. Este agente emulsificante puede ser no iónico,
- 20.
- 25.
- 30.

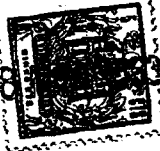


- v.gr., un alquilfenoxipolietoxietanol que tenga - grupos alquilo de aproximadamente 7 a aproximada- mente 18 átomos de carbono lineales, y de apro- ximadamente 6 a aproximadamente, 60 unidades de
5. oxietileno, tales como los heptilfenoxipolietoxie- tanoles, metiloetilfenoxipolietoxietanoles, dode- cilfenoxipolietoxietanoles, y similares; un deri- vado de ácido graso de cadena larga de sorbitel, tal como monolaurato, monopalmitato, monoesteara-
10. to, triestearato de sorbitán y similares; Un deri- vado de óxido de etileno de un compuesto polihí- droxilico eterificado o esterificado que tiene - una cadena hidrofóbica de carbono, tal como mono- laurato, monopalmitato, monoestearato de oxietilen
15. sorbitán, y similares, agentes aniónicos, v.gr., laurilsulfonato de sodio, isopropilnartalensulfo- nato de sodio, sulfosuccinato de diisobutilsodio, sulfosuccinato de di-2-etilhexilsodio, y simila- res, o una mezcla de agentes emulsificantes no
20. iónicos y aniónicos. Ya que el pH de la disper- sión acuosa del copolímero de la emulsión se ajustará por lo menos a 7, y preferiblemente a más, - antes de añadir la melamina alteramente alcoxime- tilada, los agentes emulsificantes catiónicos, de
25. bido a su inestabilidad bajo condiciones básicas, no se prefieren particularmente.

Los comonomeros emulsificados son copo- límerizados por medio de una cantidad catalítica de un catalizador o sistema catalítico de polime- rización convencional por radicales, libres, v.gr.,

30.

28845128



- un peróxido inorgánico u orgánico, tal como peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno y similares, un azo nitrilo, tal como alfa, alfa'-azobisisobutironitrilo y similares, un persulfato inorgánico, tal como persulfato de amonio, persulfato de sodio, persulfato de potasio y similares, o un sistema catalítico redox, tal como metabisulfito de sodio-persulfato de potasio y similares. El catalizador particular o el sistema catalítico particular seleccionado puede utilizarse generalmente en cantidades que varían 0,01 % a aproximadamente 3 % en peso, con base en el peso total de los comonomeros presentes. La reacción de polimerización puede realizarse a temperaturas que varían de aproximadamente 0°C. a aproximadamente 100°C., preferiblemente de aproximadamente la temperatura ambiente (25°C) a aproximadamente 70°C., y la emulsión se agitará preferiblemente durante la reacción. El copolímero de emulsión acuosa resultante puede tener un peso molecular que varía de aproximadamente 25,000 a aproximadamente 1,000,000 o más, según se determina por mediciones de viscosidad intrínseca (véase Flory. "Principles of Polymer Chemistry" (Ithaca, N.Y; Cornell University Press, 1953), páginas 308 a 311), y estará presente generalmente en la dispersión en cantidad que varía de aproximadamente 30 % a aproximadamente 60 % en peso, y usualmente de aproximadamente 40 % a aproximadamente 50 % en peso, con base en el peso
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



total de la dispersión en este punto.

- Según se indicó previamente, después de la reacción de copolimerización, el pH de la dispersión acuosa se ajusta por lo menos a 7, v.gr.,
5. entre 7 y aproximadamente 10, y preferiblemente entre aproximadamente 7,5 y aproximadamente 9,5. Esto se hace a fin de mantener un sistema estable una vez que se añade la melamina altamente alcoxi-
10. metilada a la dispersión. Puede emplearse cualquier sustancia básica, v.gr., hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, y similares, para ajustar el pH, pero se prefiere que la sustancia básica empleada sea una base volátil, tal como amoniaco, trietilamina, y similares, que puede volatilizarse
15. para proporcionar las condiciones ácidas necesarias para que la melamina altamente alcoximetilada entrelace el copolímero de emulsión acuosa termofijable a través de sus grupos funcionales reactivos.
20. El segundo componente esencial de las nuevas dispersiones acuosas es una melamina altamente alcoximetilada representada por la fórmula general:
- $$\text{MF}_x \text{A}_y$$
25. en donde M representa melamina, el material de partida, F_x representa el grado al cual se ha metilado el material de partida de melamina, x representando un número comprendido entre aproximadamente 5 y 6, inclusive, y A_y representa el grado al
30. cual se han alquilado los grupos metilol del inter

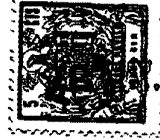
288451



11 -

- mediario de polimetilolmelamina con grupos alquilo inferior que contienen de 1 a 3 átomos de carbono inclusive, es decir, grupos metilo, etilo y propilo, para proporcionar grupos alcoxi-metilo que con-
5. tienen de 2 a 4 átomos de carbono inclusive, en el producto final de melamina altamente alcoximetilada, y representando un número comprendido entre 5 y 6, inclusive. Por lo tanto, las melaminas altamente alcoximetiladas empleadas en la práctica de
10. la presente invención, incluyen los éteres hexa-alquílicos de hexametilolmelamina, tales como hexakis(metoximetil)-melamina y similares, que representan el mayor grado de metilolación y alquilación obtenible, los éteres penta-alquílicos de hexametilolmelamina, tales como el éter pentametílico de hexametilolmelamina, y similares, y los éteres pentaalquílicos de pentametilolmelamina, tales como el éter pentametílico de pentametilolmelamina y similares. Además, según se hace evidente a partir de la fórmula general y los valores de x y y
15. dados anteriormente, se pueden utilizar mezclas de estas melaminas altamente alcoximetiladas, v.gr., una mezcla de hexakis(metoximetil)melamina y el éter pentametílico de hexametilolmelamina, así como mezclas que contienen cantidades menores de melaminas alcoximetiladas que tienen un grado ligeramente menor de metilolación y alquilación. En tales casos, x y y representan valores promedio para el grado de metilolación y alquilación. La hexakis(metoximetil)melamina o mezclas que contienen -
20. 25. 30.

288451



- 12 -

una cantidad mayor de la misma, junto con cantidades menores de otras melaminas altamente metoximetiladas que tienen grados ligeramente menores de metilolación y metilación, son las que se prefieren para emplearse en la práctica de la presente invención.

Las melaminas altamente alcoximetiladas se preparan mediante métodos que son bien conocidos en la técnica y que no es necesario establecer en la presente memoria, en ningún detalle amplio. En general, estos métodos convencionales involucran las etapas básicas de hacer reaccionar la melamina con formaldehído acuoso en relaciones molares que varían de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 20 moles o más de formaldehído por mol de melamina para formar polimetilolmelamina; separar el total del agua a partir de las polimetilolmelaminas así formadas, y después hacer reaccionar las polimetilolmelaminas, bajo condiciones ácidas con aproximadamente 10 a aproximadamente 20 moles de un alcohol inferior, tal como metanol, etanol, propanol, y similares, por mol de material de partida de melamina.

La melamina altamente alcoximetilada puede añadirse a la dispersión acuosa que contiene el copolímero termofijable, ya sea como una fusión líquida o como una dispersión en agua con alto contenido de sólidos, v.gr. una dispersión de melamina altamente alcoximetilada que contiene de aproximadamente 30 % a aproximadamente 60 % de

288451



- sólidos, y preferiblemente de aproximadamente -
 40 % a aproximadamente 50 % de sólidos. La cantidad
 de plastificante de melamina altamente alco
 ximetilada empleada, puede variar de aproximadada
 5. mente 10 % a aproximadamente 100 % en peso, con
 base en el peso del copolímero reactivo, depende
 diendo de la composición del copolímero reactivo
 particular empleando, la melamina altamente alco
 ximetilada o la mezcla de melaminas altamente alco
 10. ximetiladas utilizada para plastificar el copolí
 mero, y la temperatura a la cual se seca la -
 dispersión acuosa que contiene estos dos ingredi
 entes esenciales. El plastificador estará pres
 ente usualmente en cantidades tales que la relaci
 15. ón del peso de melamina altamente alcoximetilada
 más cualquier comonomero ablandable [comonóme
 ro (6) y posiblemente comonomero (B)] presente
 en el copolímero reactivo con respecto al peso -
 de los comonomeros endurecibles [comonomero (A)
 20. y posiblemente comonomero (B)] presentes en el
 copolímero reactivo, variará de aproximadamente
 0.3 a 1 a aproximadamente 1.5 a 1, respectivamente
 te, dicha relación creciendo hacia el máximo esta
 blecido anteriormente a medida que disminuye -
 25. la temperatura a la cual se seca la dispersión
 acuosa que contiene el copolímero reactivo y la
 melamina altamente alcoximetilada, para dar una
 película continua, de un máximo de aproximadamente
 te 170°C a un mínimo de aproximadamente 25°C.
30. En aquellos casos en los cuales se em

288451



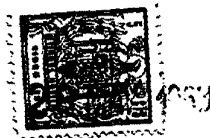
- 14 -

1963

- plea una base no volátil para ajustar el pH del sistema al lado básico, antes de la adición de la melamina altamente alcoximetilada, o cuando se desea acelerar la reacción de entrelazamiento,
5. puede añadirse a la dispersión acuosa, antes de secarse, de aproximadamente 0.1 % a aproximadamente 1 % en peso, con base en los pesos combinados del copolímero acrílico termofijable y la melamina altamente alcoximetilada, de un catalizador -
 10. de curación ácido convencional, tal como ácido paratoluensulfónico, ácido bencensulfónico, sales de ácido clorhídrico u otras sales ácidas de aminas terciarias, tales como trietilamina, o hidroxialquilaminas tales como 2-metil-2-amino-1-propanol, y similares. Similarmente, puede añadirse también en este punto otros aditivos convencionalmente empleados, tales como pigmentos, colorantes, materiales de relleno, metales pulverizados o en escamas, absorbedores de luz ultravioleta, y similares.
 - 20.

- Según se mencionó anteriormente, las nuevas dispersiones acuosas, son particularmente útiles como composiciones de revestimiento, y pueden utilizarse para revestir varios substratos tales como metales, maderas, vidrio, paredes de asbesto cemento, y similares, para proporcionar cualidades protectoras así como decorativas, especialmente cuando tales materiales se van a emplear para aplicaciones externas, v.gr., como miembros de revestimiento exterior, casas y simi
- 25.
 - 30.

288451



- lares. Por ejemplo, tales dispersiones acuosas -
pueden utilizarse para proporcionar una película -
superior clara, no reforzada sobre la superficie
decorativa de laminados que comprenden un miembro
5. de núcleo., v.gr., una pluralidad de hojas de pa-
pel Kraft impregnadas con resina fenólica termofi-
ja, cubierta con una hoja de impresión o de barre-
ra celulósica, impregnada con resina termofija de
melamina-formaldehído, que a su vez, si se desea,
10. puede cubrirse con una hoja de cubierta celulósi-
ca translúcida, impregnada con resina termofija -
de melamina-formaldehído.

- A fin de que los técnicos en la materia
puedan comprender más completamente el concepto -
15. inventivo presentado en ésta, se establecen los
siguientes ejemplos ilustrativos. Todas las par-
tes y porcentajes están en peso, a menos que se
establezca otra cosa.

PREPARACION DE LA DISPERSION A

20. (metacrilato de metilo/acrilato de etilo/ácido me-
tacrílico 70/20/10)

- Se cargó una solución conteniendo 8 par-
tes de sulfosuccinato de dioctilsodio y 0.26 par-
tes de bicarbonato de sodio disueltas en 600 par-
tes de agua, en un recipiente de reacción apropia-
do equipado con termómetro, agitador y tubo de en-
25. trada de gas inerte. Después de purgar la solu-
ción con nitrógeno gaseoso (se empleó una corrien-
te de nitrógeno gaseoso para mantener una atmósfe-
30. ra inerte durante la reacción) y después de calen

288451



tamiento a 60°C con agitación (la agitación continúa durante la preparación), se añadieron 0,44 partes de persulfato de amonio, seguidas, 2 minutos más tarde por 40 partes de una solución monomérica

5. que consiste de 280 partes de metacrilato de metilo, 80 partes de acrilato de etilo y 40 partes de ácido metacrílico. La temperatura de la emulsión resultante se dejó elevar a 80°C y después se mantuvo entre 80°C y 90°C durante el resto de la reacción.

10. La solución monomérica remanente se añadió después a la emulsión durante un período de 1 hora. Después de la última adición de la solución monomérica, la emulsión se calentó durante 1 hora más y después se enfrió a temperatura ambiente.

15. Finalmente, la dispersión polimérica que tuvo un contenido de sólidos de 40.4%, se ajustó a un pH de 7 con hidróxido de amonio.

PREPARACION DE LA DISPERSION B

(metacrilato de metilo/ácido metacrílico 90/10)

20. Se cargó una solución conteniendo 4.5 partes de sulfosuccinato de dioctilsodio y 0.3 partes de bicarbonato de sodio disueltas en 537 partes de agua, en un recipiente de reacción apropiado, equipado con termómetro, agitador y tubo de entrada de gas inerte.

25. Después de purgar la solución con nitrógeno gaseoso (se empleó una corriente de nitrógeno gaseoso para mantener una atmósfera inerte durante la reacción) y después de calentamiento a 60° con agitación manteniéndose la agitación durante la preparación), se añadieron 28 partes de

30.

288451



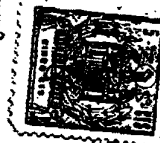
- 17 -

- una solución de 0.5 partes de persulfato de amonio en 35 partes de agua, seguidas, 5 minutos más tarde, por 116 partes de una solución de monómero-emulsificador consistiendo de 405 partes de metacrilato de metilo, 45 partes de ácido metacrílico y 13 partes de Triton X-305 (una solución 70 % activa de un condensado de octilfenol-óxido de etileno).
5. La temperatura de la emulsión resultante se dejó elevar a 85°C y el resto de la solución de monómero-emulsificador se añadió gota a gota a la emulsión, durante un período de 1 hora, tiempo durante el cual la temperatura se mantuvo entre 75°C y 91°C.
10. Después de la última adición de la solución de monómero-emulsificador, se agregó el resto de la solución de persulfato de amonio descrita anteriormente a la emulsión, y la temperatura se mantuvo en 91°C durante 5 minutos más. La dispersión polimérica se enfrió después a 30°C y se ajustó a un pH de 8.2 con amoníaco concentrado. Tuvo un contenido de sólidos de 45.7 %.
15. 20.

PREPARACION DE LAS DISPERSIONES C-R

- De una manera similar a la descrita para la preparación de las dispersiones A y B, se prepararon las dispersiones acuosas descritas en el cuadro I siguiente, en términos de sus componentes poliméricos, pH y concentraciones de sólidos.
- 25.

CUADRO I



Dispersión	Componente Polimérico ¹	pH	% de concentración de sólidos
	C 60/35/5 - MMA/EA/MAA	7.1	41.7
5.	D 85/15 - MMA/MAA	7.5	35
	E 85/15 - MMA/MAA	7.5	35
	F 60/25/15- MMA/EMA/MAA	7.0	35
	G 60/30/10- MMA/EA/MAA	7.6	41
	H 50/25/20/5 - MMA/EA/AN/MAA	7.6	39
10.	I 75/15/10- MMA/EHA/MAA	7.8	41
	J 55/40/5 - MMA/EA/MAA	7.7	42
	K 80/10/10- MMA/EA/MAA	7.5	43
	L 98/2 - S/MAA	9.5	40
	M 50/45/5 - MMA/EA/MAA	7.9	46
15.	N 47/45/8 - MMA/EA/MAA	7.8	46.6
	O 65/30/5 - MMA/EA/MAA	7.7	41
	P 60/35/5 - MMA/EA/AA	7.1	42
	Q 50/45/5 - MMA/EA/beta-HEMA	8.3	48
	R 52.5/42.5/5/ - MMA/EA/MA	9.5	45

20. ¹ Los monómeros se expresan en partes, v.gr., la dispersión C contiene un copolímero de 60 partes de metacrilato de metilo, 35 partes de acrilato de etilo y 5 partes de ácido metacrílico.

25. MMA = metacrilato de metilo
 EMA = metacrilato de butilo
 KA = acrilato de etilo
 EHA = acrilato de 2-etilhexilo
 AN = acrilonitrilo

30. S = estireno

288451



19 -

- MAA = ácido metacrílico
AA = ácido acrílico
beta-RUMA = metacrilato de beta-hidroxie
tilo.
5. MA = metacrilamida

EJEMPLO 1

Se mezclaron 100 partes de la dispersión A con 19 partes de una dispersión acuosa al 35 % - de hexakis-(metoxi-metil)melamina. Se depositó después una película de 305 micras (espesor húmedo) - de esta mezcla, sobre una placa de vidrio y se secó al aire a temperatura ambiente (aproximadamente a 25°C) para dar una película clara, continua. La película secada se horneó después a 165-170°C durante 30 minutos, para dar una película dura, clara, incolora, continua, insoluble en acetona.

EJEMPLO 2.

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 utilizando la dispersión A sin hexakis-(metoximetil)melamina. Cuando se secó al aire a temperatura ambiente, esta dispersión no modificada no dió una película continua, y aún después de hornearse durante 30 minutos a 165-170°C, la película permaneció soluble en acetona.

25. EJEMPLO 3-37

Se repitió el procedimiento del ejemplo I en cada caso, con las modificaciones indicadas - en el cuadro II siguiente. Las características de las películas obtenidas se indican también en el cuadro II.

30.

288451

- 20 -

CUADRO II

28

<u>Ejem</u>	<u>Disper</u>	<u>Canti-</u>	<u>Hexakis (metoxi</u>	<u>Canti</u>	<u>Condiciones de</u>	<u>Película hor-</u>
<u>plo.</u>	<u>sión.</u>	<u>dad¹.</u>	<u>metil)melamina.</u>	<u>dad¹.</u>	<u>secado.</u>	<u>neada.</u>
3	B	100	Dispersión acuosa al 35 %	39	Secado en aire a temperatura ambiente durante 30 minutos, y después horneado a 165-170°C durante 30 minutos.	Dura, clara, incolora, - continua.
4	B	"	-	-	"	no continua
5 ²	C	50	Dispersión acuosa al 50 %	7.9	"	{ dura, clara, incolora, tenaz, continua, buena adhesión al vidrio, dureza de lápiz igual HB - F
6 ²	C	"	"	11.9	"	{
7	C	"	-	-	"	no continua
8	D	100	Dispersión acuosa al 35 %	39	"	dura, clara, incolora, - continua
9	D	"	dispersión acuosa al 50 %	21	secado al aire a temperatura ambiente durante 90 minutos, y después horneado a 170°C durante 30 min.	dura, clara, continua, - buena y brillante.

288451



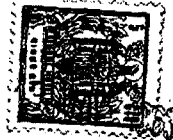
10	D	"	"	28	"	"
11	D	"	-	-	"	no continua
12	E	100	Dispersión acuosa al 35%	39	secado al aire a temperatura ambiente durante 30 min., y después horneado a 170°C durante 30 min.	Dura, clara continua.
13	E	"	Dispersión acuosa al 50%	35	Secado al aire a temperatura ambiente durante 20 min., después horneado a 170°C durante 30 min.	"
14	E	"	-	-	Secado al aire a temperatura ambiente durante 30 minutos, y después horneado a 170°C, durante 30 min.	No continua
15	F	"	Dispersión acuosa al 50 %	21	Secado al aire a temperatura ambiente durante 15-20 min., y después horneado a 170°C durante 30 min.	Dura, clara, continua.
16	F	"	"	28	"	"
17	F	"	-	-	"	No continúa
18	G	100	"	23.8	Secado al aire a temperatura ambiente durante 15 min., y después horneado a 160°C durante 30 min.	Clara, incolora, tenaz, continua excelente adhesión a vidrio
19	G	"	"	29.8		Dureza de lápiz
20	G	"	"	39.7		18 = H - 2H 19 = F - H 20 = F - H

28845



21	G	"	-	-	"	No continua
22	H	50	Dispersión acuosa al 50 %	7.5	Secado al aire a temperatura ambiente durante 25 minutos, y después horneado a 165-170°C, durante 30 min.	Dura, clara, continua, buena adhesión a vidrio Dureza de lápiz 22 = F - H 23 = F - H 24 = HB - F
23	H	"	"	11.2	"	"
24	H	"	"	15	"	"
25	H	"	"	-	"	No continua
26	J	100	Dispersión acuosa al 50 %	14	Secado al aire a temperatura ambiente, y después horneado a 165-170°C, durante 30 min.	Dura, clara, continua
27	J	"	-	-	"	No continua
28	K	50	"	30	Secado al aire a temperatura ambiente durante 16 hr. y después horneado a 170°C durante 30 min.	Dura, clara, continua
29	K	50	"	38.7	Secado al aire a temperatura ambiente durante 16 hr. y después horneado a 170°C durante 30 min.	Dura, clara, continua
30	K	"	"	43	"	"

288451



- 23 -

31	K	"	"	8.4	Horneo a 150°C, durante 30 min.	Dura, clara continua
32	K	"	-	-	Secado al aire a temperatura ambiente duran- te 16 hr.	No continua
33	K	"	-	-	Horneo a 150°C durante 30 min.	No continua
34	L	"	Dispersión acuosa al 50 %	32	Secado al aire a temperatura - ambiente durante 16 hr. y despues horneo a 150°C durante 30 min.	Dura, clara, continua
35	L	"	"	16	Horneo a 150°C durante 30 min.	"
36	L	"	-	-	Secado al aire a temperatura ambiente duran- te 16 hr.	No continua
37	L	"	-	-	Horneo a 150°C durante 30 min	"

¹ En partes

² Espesor de película (en número) de 228.6 micras.

288451



EJEMPLO 38

Se formuló un esmalte blanco moliendo -
primero los siguientes componentes en un molino de
bolas, durante 2 horas, para dar un pigmento moli-
do:

	<u>Componente</u>	<u>Partes</u>
5.	Dióxido de titanio ¹	200
	Tamol 731 ²	8
	Writón CF-10 ³	4
10.	Nopco 1497-V ⁴	2
	Celloxize QF-4400 ⁵	25

1 Pigmento.

2 Agente dispersante; una sal de sodio de un áci-
do carboxílico polimérico.

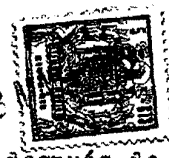
15. 3 Agente humectante; un alcohol de poliéter alqui-
larílico.

4 Un agente antiespumante del tipo de lanolina.

5 Espesador; hidroxietilcelulosa.

20. En seguida, se fundieron 64 partes de he-
xakis(metoximetil)melamina y se añadieron a 490 par-
tes de la dispersión A, a partir de la cual se ha-
bía separado suficiente agua para ajustar el conte-
nido de sólidos a 46 %. Al pigmento molido se aña-
dió después a la dispersión plastificada y se mez-
25. cló homogéneamente con la misma, para dar un esmal-
te que tiene un contenido de sólidos total de 47 %,
y un contenido de sólidos de vehículo de 32.5 %. Se
vació después una película de 76.2 micras (espesor
húmedo) de este esmalte sobre un panel de acero -
30. rolado en frío, de un espesor de 0.793 mm, y se -

288451



horneó durante 30 minutos a 149°C, después de lo -
 cual, la película horneada se dejó enfriar a tempe-
 ratura ambiente y después se probó para su resisten-
 cia al impacto (mediante la prueba de caída de bola
 5. realizada en el lado frontal o esmaltado, del pa-
 nel) y para su dureza de lápiz. Los resultados de
 estas pruebas se resumen en el cuadro IV siguiente.

EJEMPLOS 39 - 46

Se repitió el procedimiento del ejemplo -
 10. 38 en cada detalle, excepto en uno, es decir, la -
 dispersión A se reemplazó con cantidades iguales de
 las dispersiones C, H, I, M, N, O, Q y R, respecti-
 vamente (en cada caso el contenido de sólidos en la
 dispersión empleada se ajustó a 46 %). Los resulta-
 15. dos de las pruebas hechas sobre las películas de es-
 malte de estos ejemplos se dan también en el cua-
 dro IV.

CUADRO IV

Ejemplo	Dispersión	Resistencia al impacto	Dureza de lápiz.
20. 38	A	23	3 H - 4 H
39	C	34.5	H - 2 H
40	H	30 - 41.5	H - 2 H
41	I	18.4 - 20.7	3 H - 4 H
25. 42	M	80.6	N - 2 H
43	N	41.5	2 H - 3 H
44	O	41.5	2 H - 3 H
45	Q	36.8	2 H - 3 H
46	R	41.5	2 H - 3 H

30. ¹ En kg-cm.

288451



En general, estas películas de esmalte -
tuvieron también excelente resistencia al agua y
buena resistencia al xileno, y todos los paneles -
revestidos pasaron la prueba del mandril cónico -
5. (Conical Mandrel Test).

Los ejemplos siguientes ilustran la ino-
perabilidad de los derivados de aminotriazina simi-
lares a los empleados en la práctica de la presen-
te invención, pero que tienen un menor grado de me-
10. tilolación y alquilación.

EJEMPLO 47

Se mezclaron hexakis(metoximetil)melami-
na y tetrakis(metoximetil)benzoguanamina con mues-
tras separadas de la dispersión M en cantidades su-
15. ficientes para dar 33 % de plastificador, con base
en el peso del copolímero en la dispersión (23 % -
de plastificador cuando se tiene como base los só-
lidos totales, es decir, plastificador y copolíme-
ro), en cada muestra. Se depositó después una pelí-
20. cula de 76.2 micras (espesor húmedo) a partir de -
cada muestra plastificada, sobre una placa de vi-
drio, y se dejó secar al aire a temperatura ambien-
te. La película secada, plastificada con hexakis -
(metoximetil)melamina, fue continua, mientras que
25. la película plastificada con tetrakis(metoximetil)
benzoguanamina, fue no continua.

EJEMPLO 48

Se mezclaron hexakis(metoximetil)melami-
na y dimetoximetilmonometilolmelamina con muestras
30. separadas de la dispersión A, en cantidades sufi -

288451



- cientes para dar 30 % de plastificador, con base en el peso del copolímero en la dispersión, en cada muestra. Se vació después una película de 76.2 micras (espesor húmedo) a partir de cada muestra plástica, sobre una placa de vidrio, y se dejó secar al aire durante 20 minutos a temperatura ambiente. La película secada, plastificada con hexakis(metoximetil)melamina fue clara y continua, mientras que la película plastificada con dimetoximetilmonometilolmelamina, fue no continua.
- 5.
- 10.

Cada película se horneó después durante 35 minutos a 165°C. La película plastificada con hexakis(metoximetil) melamina fue dura, clara y continua después de este tratamiento con calor. La película plastificada con dimetoximetilmonometilolmelamina, aunque fue continua en el centro, mostró muchas grietas finas a través del resto de la película. Además, su borde externo fue pulverulento.

15.

Será obvio para aquellos expertos en el arte que pueden hacerse otros cambios y variaciones en la realización de la presente invención, sin apartarse del espíritu y alcance de la misma, según se define en las cláusulas anexas.

20.

EJEMPLO 49

Se mezclaron las cantidades requeridas de la dispersión A y una dispersión acuosa al 35 % de hexakis(metoximetil)melamina, para proporcionar una dispersión del tratamiento con una relación en peso de sólidos de copolímero: hexakis(metoximetil)melamina de 70:30 respectivamente. En seguida, se re -

25.

30.



- vistió por brocheo una hoja de papel de cubrimien
to de alfa-celulosa comercialmente disponible, de
un espesor de 50.8 micras, sobre un lado con la
dispersión de tratamiento y, después se secó du
5. rante 10 minutos a 80°C, dando como resultado una
hoja cubierta impregnada con un contenido de sólidos
de resina de 80 %, con base en el peso seco -
total de la hoja impregnada.

- La hoja de cubrimiento secada, impregna
10. da se incorporó en un ensamble de laminación que
consiste de (desde el fondo hacia arriba), tres -
hojas de papel Kraft crepé, impregnado con resina
fenólica termofijable normal, cuatro hojas de pa
15. pel Kraft no crepé impregnadas con resina fenóli
ca termofijable normal, una hoja de impresión de
alfa-celulosa impregnada con resina termofijable
normal de melamina-formaldehído, impresa con un -
diseño de grano de madera, y la hoja de cubrimien
to secada, impregnada, con la superficie revesti
20. da con dispersión A/hexakis(metoximetil)melamina
mirando en alejamiento con respecto a la hoja im
presa. Este ensamble de laminación se colocó des
pués entre un par de platinas de prensa de acero
inoxidable y se consolidó en una prensa de lamina
25. ción a una temperatura de 150°C, bajo una presión
de 77.34 kg/cm² durante 30 minutos. El laminado -
resultante se dejó enfriar a temperatura ambiente
antes de separarse de la prensa. Tuvo una superfi
cie decorativa dura, clara, brillante y fue apro
30. piada para usos externos.

288451

NOTA



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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presenta en Estados Unidos de América con fecha 29 de Mayo de 1.962 bajo el nº 198.439 acogéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Pa tente de Inven ción por 20 años, en España "Procedimiento de obtención de dispersiones acuosas co polí mer as, formadoras de película"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- "Procedimiento de obtención de dispersiones acuosas copolímeras, formadoras de película", caracterizado porque a una dispersión acuosas copolímera propiamente dicha, constituida por una mezcla de monomeros endurecibles y monomeros ablandables no plastificados, se añade un plastificante y entrelazado del copolímero.

2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la dispersión acuosas propiamente dicha se encuentra formada por A aproximadamente de 50 a 98 % en peso de un numero endurecible monoetilénicamente insaturado,

288451



que no contiene grupo funcional reactivo con grupos N-hidroximetilo y alcoximetilo, B aproximadamente de 2 a 20 % en peso de un comonomero monoetilénicamente insaturado que contiene un grupo funcional que es reactivo con grupos N-hidroximetilo y alcoximetilo, y C de 0 a aproximadamente 45 % en peso de un comonomero ablandable, monoetilénicamente insaturado, que no contiene grupos funcionales reactivos con grupos N-hidroximetilo y alcoximetilo, siendo todos los tanto por ciento relativos al peso total de monomeros en dicho copolímero.

3^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a, caracterizado porque el plastificante y entrelazado del copolímero, es una melamina altamente alcoximetilada, que tiene aproximadamente de 5 a 6 grupos alcoximetilo, conteniendo cada uno de ellos de 2 a 4 átomos de carbono inclusive.

4^a.- "Procedimiento de obtención de dispersiones acuosas copolimeras, formadoras de película"; tal y como queda substancialmente descrita en la presente Memoria.

Esta memoria consta de treinta hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 MAY. 1953
 AMERICAN CYANAMID COMPANY
 J. GOMEZ ACEBO Y MODEY