

21 AGO 1964

P- 26.989

A 77241  
U.S.286.465



300778

300778

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

formulada el 9 de junio de 1.964, con el número 300.778

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 222 West Washington Square, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION TERMOENDURECIBLE".

=====

La presente invención se refiere a composiciones -- termoendurecibles que tienen propiedades mejoradas, y a un método para preparar las mismas. Se refiere, principalmente, al tipo de composición termoendurecible que comprende un copolímero de un éster que contiene hidroxilo de un ácido alfa,beta-monoetilénicamente no saturado.

Se ha propuesto, como en la patente de Estados Unidos nº 2.681.897, proporcionar una composición termoendurecible que comprende un copolímero de este tipo que con-

21



tiene hidroxilo con un aminoplasto tal como un condensado de melamina alcoholada-formaldehido. Sin embargo, con estas composiciones es difícil obtener un producto duro sin encontrar una seria fragilidad. Se ha sugerido, también, proporcionar composiciones que comprenden copolímeros de este tipo que contienen hidroxilo en mezcla con un condensado de poliepóxido, pero estas composiciones se caracterizan, generalmente, por una escasa estabilidad al almacenamiento y por una escasa duración a la intemperie.

Un objeto de la presente invención es proporcionar composiciones termoendurecibles que comprenden un copolímero de un éster que contiene hidroxilo de un ácido alfa, beta-monoetilénicamente no saturado que es capaz de ser empleado para obtener películas u otros artículos de una gran variedad de durezas que retienen un alto grado de flexibilidad y resistencia al impacto mientras evitan una fragilidad excesiva incluso en las variedades más duras de los productos producidos. Otro objeto de la invención es proporcionar composiciones termoendurecibles de este tipo que tienen una excelente estabilidad al almacenamiento y que producen películas y otros productos que tienen unas excelentes propiedades de duración a la intemperie y resistencia a los disolventes.

De acuerdo con la presente invención, estos objetos se logran habilitando un método para preparar una composición termoendurecible, caracterizado porque se mezcla un copolímero lineal e insoluble en agua de moléculas monoetilénicamente no saturadas que comprende de 2 a 50% en moles de al menos un éster que contiene hidroxilo de un ácido alfa, beta-monoetilénicamente no saturado con un diéter

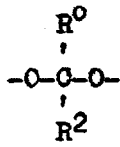


de metileno seleccionado del grupo que consta de acetales y cetales que, en el margen de 60 a 230°C, se rompen por los átomos de oxígeno del éter y liberan productos secundarios alcohólicos que se evaporan en el margen de temperatura antes mencionado, siendo la cantidad de diéster usado como mínimo una cantidad estequiométricamente equivalente al contenido de hidroxilo de un copolímero que contiene 2% en moles de unidades que contienen hidroxilo.

Dicho copolímero de moléculas monoetilénicamente no saturadas comprende, preferiblemente, desde aproximadamente 5 hasta 15% en moles de un éster que contiene hidroxilo de un ácido alfa,beta-monoetilénicamente no saturado. Como agente de curado o reticulación para el copolímero se utiliza un diéster de metileno de un alcohol o de varios alcoholes, que es o son volátiles en las condiciones de temperatura y/o presión del curado. El agente de curado se selecciona, así del grupo que consta de acetales y cetales que, a la temperatura de curado, tal como en el margen de 60 a 230°C, reaccionan con los grupos hidroxilo poliméricos para liberar el alcohol menos volátil (basado en R y R' de la fórmula II).

El grupo característico de los compuestos que sirven como agente de curado o reticulación es el de la fórmula

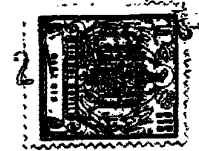
25



en la cual R<sup>0</sup> y R<sup>2</sup> son tanto hidrógeno como radicales hidrocarbonados, y pueden ser iguales o diferentes. Los enlaces terminales de los dos átomos de oxígeno están conec

30

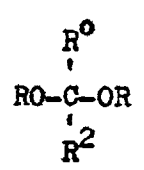
300778



tados a residuos de constituyentes alcohólicos de los que puede considerarse que deriva el acetal o cetal. Estos -- constituyentes alcohólicos, como se ha indicado, son sufi-  
 5 cientemente volátiles para permitir su eliminación del re-  
 vestimiento o de la impregnación durante el curado, y pue-  
 den ser alcoholes monovalentes, glicoles u otros alcoholes  
 divalentes u otros alcoholes polivalentes. La estructura  
 específica del grupo característico de la fórmula (I) está  
 determinada por la estructura del aldehído o cetona a par-  
 10 tir del cual se puede considerar que ha sido derivado el  
 acetal o cetal. Esta parte o mitad del agente de curado -  
 puede proporcionar o no una sustancia volátil en las con-  
 diciones de curado, ya que parece que esta parte ha entra-  
 do en reacción con el copolímero para efectuar su reticu-  
 15 lación, y, por lo tanto, parece que permanece en el produc-  
 to reticulado.

Los agentes de curado a base de diéteres de metile-  
 no más importantes pueden estar representados, generalmen-  
 te, por la fórmula

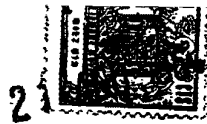
20



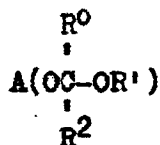
en la cual R<sup>0</sup> está seleccionado del grupo que consta de H  
 y radicales hidrocarbonados (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), especialmente gru-  
 25 pos alcohilo, cicloalcohilo, arilo, alcohilarilo y aral-  
 cohilo, aunque se pueden utilizar, también, grupos alque-  
 nilo, tales como vinilo y alilo.

R<sup>2</sup> está seleccionado del grupo que consta de H y ra-  
 dicales hidrocarbonados (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), especialmente grupos --  
 30 alcohilo, cicloalcohilo, arilo, alcohilarilo y aralcohilo, y

300778



R y R' están seleccionados individualmente del grupo que consta de un grupo alcohol que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, grupos ciclohexilo y aralcohol que tienen de 7 a 10 átomos de carbono; así, R y R' pueden ser iguales o diferentes. Los poliacetales y policetales adecuados -- que pueden ser utilizados incluyen los de la fórmula



en la cual A es un radical polivalente seleccionado del grupo que consta de radicales hidrocarbonados alifáticos (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), estos radicales sustituidos por grupos fenilo o alcoxi, radicales fenileno, radicales fenileno que tienen de 1 a 4 sustituyentes alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y radicales alcoholeno (C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>) interrumpidos por átomos de oxígeno o de azufre, especialmente los que contienen unidades (C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>) alcoholeno (C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>) alcoholeno,

R<sup>0</sup>, R' y R<sup>2</sup> son como se han definido en lo que antecede, y

n es un entero que tiene un valor de 2 a 4 y, preferiblemente, de 2.

Los ejemplos de poliacetales incluyen:

1,6-di(metoximetoxi) hexano

1,8-di(butoximetoxi) octano

el éter di(etoximetílico) de dietilén glicol

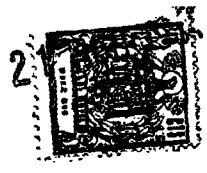
el éter tetra(metoximetílico) de pentaeritrita

el éter tri(metoximetílico) de glicerina

el éter tri(metoximetílico) de butanotriol-1,2,3

el éter di(metoximetílico) de resorcina

Los ejemplos de policetales incluyen:



1,6-di(butoxiisopropoxi)hexano

1,3-di(metoxiisopropoxi)octano

Los ejemplos de cetales en los cuales ni R<sup>0</sup> ni R<sup>2</sup> pueden ser hidrógeno, incluyen:

5            2,2-dimetoxi-propano

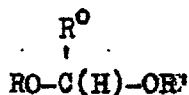
             2,2-dimetoxi-butano

             2,2-dibutoxi-propano

             2,2-di(ciclohexoxi)propano

             2,2-di(benciloxi)propano

10           Los acetales más importantes (excepto para los formales) están representados por la fórmula



15           en la cual los símbolos son como se han definido en lo que antecede.

             Ejemplos de acetales útiles incluyen:

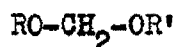
             1,1-dietoxi-etano

             3,3-dietoxi-propano-1

             1,1,3,3-tetraetoxi-propano

20           1,1-dibutoxi-etano

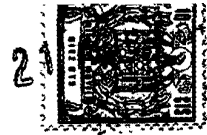
             Los formales de la fórmula



25           en la que R y R' son como se han definido en lo que antecede, son especialmente valiosos desde el punto de vista del coste, disponibilidad y eficacia.

30           Los formales preferidos son los formales que tienen de 3 a 9 átomos de carbono y en los cuales los átomos de oxígeno están unidos a átomos de carbono primarios de los grupos R y R'. El metilal puede ser utilizado y puede ser curado incluso a temperaturas tan bajas como de 60°C.

30778



Son representativos de los esteres hidroxialcohílicos de los ácidos carboxílicos alfa,beta-no saturados que pueden ser utilizados para formar copolímeros usados en la práctica de la presente invención, el acrilato de 2-hidroxietilo, alfa-(hidroximetil)-acrilato de metilo, alfa-(hidroximetil)-acrilato de etilo, alfa-(2-hidroxietil)-acrilato de butilo, acrilato o metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato o metacrilato de 3-hidroxipropilo, alfa-(2-hidroxipropil)-acrilato de metilo, alfa-(3-hidroxipropil)-acrilato de etilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de 5-hidroxiamilo, acrilato de 6-hidroxihexilo, acrilato de 7-hidroxiheptilo, acrilato de 8-hidroxioceto, acrilato de 9-hidroxinonilo, acrilato de 10-hidroxidecilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, metacrilato de 8-hidroxioceto, metacrilato de 10-hidroxidecilo, crotonato de 3-hidroxipropilo, crotonato de 5-hidroxiamilo, crotonato de 6-hidroxihexilo, crotonato de 7-hidroxiheptilo, crotonato de 10-hidroxidecilo, maleato de di(2-hidroxietilo), maleato de di(4-hidroxibutilo), maleato de di(6-hidroxihexilo), maleato de di(9-hidroxinonilo), maleato de di(10-hidroxidecilo), fumarato de di(2-hidroxietilo), fumarato de di(4-hidroxibutilo), fumarato de di(6-hidroxihexilo), fumarato de di(10-hidroxidecilo) y similares. Adicionalmente, se pueden incorporar otros sustituyentes a la cadena de alcohol, incluidos los grupos hidroxilo secundarios, radicales halogenuro, radicales nitrilo y similares, tales como acrilato de 2,3-dihidroxipropilo, crotonato de 3,5-dihidroxiamilo, metacrilato de 6,10-dihidroxidecilo, maleato de di-2,6-dihidroxihexilo, fumarato de di-2-cloro 7-hidroxiheptilo y similares. Evidentemente, se pue

300778



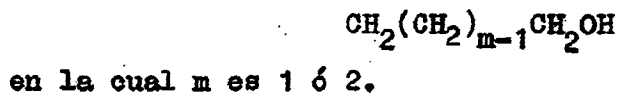
den utilizar mezclas de estos esteres en la formación del copolímero. En todos los casos, el hidroxilo de cada uno de los grupos hidroxialcohilo está separado por lo menos dos átomos de carbono del átomo de carbono del radical --  
5 -COO- adyacente en el éster.

La composición del copolímero incluye, preferible-- mente, de 2 a 15% en moles de un acrilato o metacrilato - de hidroxialcohilo de la fórmula



en la cual n es un entero que tiene un valor de 1 a 2 y

R es un grupo hidroxialcohilo que tiene de 2 a 10 - átomos de carbono y que tiene por lo menos un grupo hidroxi lo unido a un átomo de carbono distinto del que está uni-  
15 do al grupo -COO-, y es preferiblemente de la fórmula



El copolímero puede comprender hasta un 5% y prefe- riblemente comprende de 1/2 a 5% en peso, de un ácido no saturado copolimerizable, tal como ácido maléico, ácido -  
20 saturado copolimerizable, tal como ácido maléico, ácido - fumárico, ácido aconítico, ácido citracónico, ácido crotó nico; pero para la mayor parte de las finalidades prácti- cas, se prefiere el ácido acrílico, el ácido metacrílico o el ácido itacónico. La inclusión del ácido en el copolí-  
25 mero es particularmente conveniente cuando se utilizan -- composiciones pigmentadas, puesto que aumenta notablen- te el brillo de los revestimientos obtenidos a partir de tales composiciones.

Otros compuestos monoetilénicamente no saturados co-  
30 polimerizables con los monómeros hidroxilados (y ácidos)-



que pueden ser utilizados, incluyen esteres de ácido acrí-  
lico o de ácido metacrílico con ciclohexanol, alcohol ben-  
cílico o alcanoles que tienen de 1 a 16 átomos de carbono  
y, preferiblemente, de 1 a 4 átomos de carbono; acriloni-  
5 trilos, metacrilonitrilos, estireno o viniltolueno, acri-  
lamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida, cloruro de vi-  
nilideno y acetato de vinilo. La dureza, flexibilidad, te-  
nacidad y adherencia a diversos substratos puede variar -  
ampliamente según se desee, ajustando adecuadamente las -  
10 proporciones de estos diversos monómeros. Por ejemplo, un  
copolímero que contiene un 95% de un éster de ácido acrí-  
lico tal como acrilato de metilo, de etilo o de butilo --  
con un 5% de acrilato o metacrilato de beta-hidroxietilo,  
produce películas que son extremadamente flexibles y adhe-  
15 rentes. Por otra parte, un copolímero del 95% en peso de  
metacrilato de metilo con un 5% en peso de acrilato o me-  
tacrilato de beta-hidroxietilo produce una película extre-  
madamente dura, que es adecuada para substratos relativa-  
mente rígidos pero que es insuficientemente flexible para  
20 ser aplicada a substratos altamente flexibles, tales como  
de papel, de cuero o de textiles.

Los copolímeros pueden ser preparados de cualquier  
manera adecuada. Generalmente, pueden tener cualquier pe-  
so molecular, tal como desde aproximadamente 500 hasta va-  
25 rios millones por término medio. Para preparar los políme-  
ros en la parte más baja del margen, hasta 500.000, se --  
prefiere ordinariamente la polimerización en solución, en  
particular en un disolvente que pueda ser empleado como -  
disolvente para la aplicación del revestimiento, Para pre-  
30 parar los polímeros en la parte superior del margen, la -



polimerización en emulsión es de máxima utilidad. Para la preparación de los polímeros en el margen de peso molecular más bajo, se puede recurrir, también, al uso de agentes de transferencia de cadena en un sistema en emulsión.

5 En el sistema en solución, los monómeros que comprenden - el éster hidroxialcohólico y otros compuestos monoetilénicamente no saturados en las proporciones necesarias para dar la composición descrita en lo que antecede, se mezclan - en el disolvente a una concentración de aproximadamente 10 a 60% de monómero total en la solución íntegra, y se introduce cualquier iniciador de radical libre adecuado soluble en el disolvente. El iniciador puede ser un azo-catalizador, un compuesto per-oxigenado, tal como peracetato de t-butilo, o un peróxido, tal como peróxido de benzofilo, o un hidroperóxido, tal como hidroperóxido de t-butilo, o hidroperóxido de cumeno. La solución se calienta a reflujo para llevar a efecto la copolimerización y se mantiene a reflujo durante un período de 2 a 6 horas o más. Después, la solución del copolímero puede ser enfriada y el formal puede ser introducido ajustando el contenido de disolvente para obtener la concentración deseada. Seguidamente, se pueden añadir pigmentos, extendedores, catalizadores del curado y cualesquiera otros agentes auxiliares.

25 Los disolventes que pueden ser empleados incluyen - hidrocarburos tales como benceno, tolueno, xilenos y naftas aromáticas o mezclas de tales disolventes; esterres, - tales como acetatos, lactatos o propionatos de etilo, butilo, amilo, etoxietilo o metoxietilo; cetonas, tales como acetona, metil isopropil cetona, metil isobutil cetona,

30



dioxano, isoforona y ciclohexanona; alcoholes, tales como n-butanol, t-butanol, alcohol isopropílico, alcohol n-propílico, alcoholes amílicos y ciclohexanol; éteres, tales como éter dietílico, el éter monoetílico de etilén-glicol, el éter monometílico de etilén-glicol, y el éter monobutílico de etilén-glicol; y disolventes mixtos, incluidos la dimetilformamida, la dimetilacetamida, el acetonitrilo, - el nitrometano, el nitroetano, el nitropropano y el nitrobutano, así como mezclas de dos o más materiales disolventes bien sea del mismo grupo o de cualquiera o de todos - los grupos que se acaban de enumerar.

Cuando los polímeros se preparan por el sistema de polimerización en emulsión, se prefiere emulsificar el diéter con los monómeros en el sistema de polimerización acuosa y, seguidamente, polimerizar los monómeros utilizando los catalizadores habituales, con o sin un agente de transferencia de cadena. La dispersión de polímero resultante que contiene el diéter está dispuesta entonces para la introducción del catalizador ácido y para la aplicación para fines de revestimiento e impregnación.

Las proporciones relativas entre el copolímero y el diéter de metileno pueden variar ampliamente. En general, la cantidad que se utiliza de este diéter debe ser por lo menos suficiente para corresponder en funcionalidad a la cantidad necesaria para reticular por lo menos 2% en moles de las unidades que contienen hidroxilo del copolímero. Esto significa desde el punto de vista de la equivalencia estequiométrica que habría por lo menos 1 mol del diéter por cada dos grupos hidroxilo del copolímero, si el copolímero contuviera solamente 2% en moles de las uni

300778



dades que contienen hidroxilo. Es evidente que, si hay un gran contenido de hidroxilo en el copolímero, se puede -- utilizar menos de la cantidad equivalente del diéter para obtener la reticulación de por lo menos 2% en moles de --  
5 las unidades en el copolímero. Sin embargo, en general, -- cuando es indeseable para el uso particular a que se ha -- de destinar el producto, el que tenga una apreciable sensibilidad al agua, la cantidad de diéter utilizada debe -- ser por lo menos la que reticule todas las funciones hi--  
10 droxilo del copolímero. En muchos casos, se ha encontrado conveniente y se ha preferido proporcionar un exceso del diéter sobre la cantidad teóricamente necesaria para reti-- cular todas las unidades hidroxilo, y este exceso puede -- ser tan elevado como el doble, tres veces o incluso cuatro  
15 veces la cantidad que es equivalente a la cantidad de gru-- pos hidroxilo que han de reaccionar. En un copolímero de peso molecular bajo, puede ser conveniente tener una gran proporción de unidades que contienen hidroxilo, tal como 30% en moles o más, mientras que, en un copolímero de pe--  
20 so molecular elevado, se pueden obtener productos equiva-- lentes en lo que se refiere a la resistencia al disolven-- te, etc, con un contenido tan bajo como de 2% en moles de unidades que contienen hidroxilo.

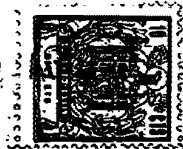
El dialcohol formal puede ser formado in situ en -- una solución del polímero que contiene hidroxilo. Para es--  
25 te fin, el alcohol que ha de ser utilizado para formar el acetal puede constituir parte o todo el disolvente en el -- que está disuelto el polímero. A esta solución en un -- alcohol o en otro disolvente, se puede añadir en propor--  
30 ciones apropiadas como se ha indicado en lo que antecede,

300778



una mezcla del aldehído particular deseado y del alcohol particular o mezcla de alcoholes, que se desea que integren el dialcohol formal. En general, la cantidad de alcohol debe ser de al menos 2 moles por cada mol de aldehído empleado y, en general, se puede utilizar un exceso del alcohol tal como de 100 a 300%. La solución que contiene el polímero, el aldehído y el alcohol puede ser calentada seguidamente a reflujo para llevar a efecto la reacción. Los ejemplos de las temperaturas pueden estar comprendidos en el margen de aproximadamente 50 a 130°C, y el tiempo puede variar de 10 minutos a 1 hora o más. En el caso de aldehídos extremadamente volátiles, tales como formaldehído, y de alcoholes extremadamente volátiles tales como metanol o etanol, la reacción puede ser realizada bajo presión para permitir el empleo de temperaturas más elevadas en el margen especificado, con el fin de acelerar la reacción. Parte del disolvente utilizado puede ser tal que forme un azeótropo con el agua de condensación, de tal manera que el agua pueda ser eliminada de la escena de la reacción. Después de que se ha alcanzado el grado de condensación deseado, la mezcla de reacción puede ser enfriada y almacenada para uso o transporte subsiguiente.

La mezcla del diéter y del copolímero puede ser utilizada sin disolvente, si resulta que el formal es disolvente para el copolímero, y se utiliza en una cantidad suficiente para disolver todo el copolímero usado para la preparación de la composición. Sin embargo, en general, estos dos componentes esenciales se disuelven en otro disolvente de carácter inerte y la solución se des-



tina a ser utilizada para fines de revestimiento ó impregnación. Incluso a las temperaturas ambientes, puede haber una reacción de intercambio entre algunos de los diéteres de metileno y el grupo hidroxilo del polímero hasta que se alcanza un estado de equilibrio. Sin embargo, se ha --  
5 descubierto que esta reacción no lleva consigo ninguna re-  
ticulación apreciable del polímero. La composición es to-  
davía estable durante largos períodos de tiempo en condi-  
ciones normales de almacenamiento, permaneciendo de carác-  
ter soluble y fusible. Se entiende que cuando se hace re-  
10 ferencia aquí a la mezcla de copolímero que contiene hi-  
droxilo y diéter de metileno, se quiere decir que la mez-  
cla abarca los productos de cualquier reacción de equili-  
brio entre estos dos componentes que tenga lugar al mez-  
15 clarlos a la temperatura ambiente reinante.

Antes de la aplicación o uso se introduce en la com-  
posición una pequeña cantidad de un catalizador ácido. En  
general, se pueden utilizar ácidos inorgánicos fuertes, co-  
mo catalizadores, así como los catalizadores llamados ---  
20 ácidos de "Lewis", tales como el trifluoruro de boro, el  
cloruro de zinc, etc. Se pueden utilizar las sales inorgá-  
nicas que sean de carácter ácido, tales como el nitrato -  
amónico o el cloruro amónico, y son también muy útiles, -  
las sales de zinc de ácidos inorgánicos fuertes, tales co-  
25 mo perclorato de zinc, fluoborato de zinc, y cloruro, bro-  
muro o ioduro de zinc. El perclorato de zinc es de efica-  
cia destacada con una gran variedad de mezclas. La canti-  
dad de catalizador ácido utilizada está generalmente en -  
el margen de 0,5 a 2% en peso, basado en el contenido de  
30 sólidos de la composición o en el peso total de diéter de



metileno y copolímero que contiene hidroxilo.

Las composiciones no pigmentadas producen películas transparentes y brillantes, cuya dureza o blandura puede ser ajustada mediante la adecuada selección de la composición del copolímero. Una de las destacadas peculiaridades y ventajas del sistema de la presente invención es -- el hecho de que el diéster de metileno tiene un efecto -- muy pequeño sobre la dureza del producto. Debido a este hecho, se pueden obtener composiciones extremadamente duras que tengan todavía una excelente flexibilidad y resistencia al impacto y que no sean quebradizas. Se puede hacer que incluso las películas muy blandas obtenidas a partir de la composición de la presente invención, no -- sean susceptibles de ser "impresas", es decir, que no -- sean susceptibles a la indentación por impresión del dedo o de la uña.

Las composiciones pueden ser pigmentada, siendo la cantidad de pigmento de 1/2% a 200% basada en el peso del aglomerante, es decir, la suma de los pesos del diéster y del copolímero que contiene hidroxilo.

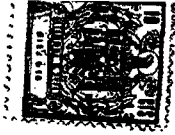
Los pigmentos adecuados para uso de acuerdo con la invención son pigmentos inorgánicos tales como, por ejemplo, amarillos de cromo, azules de Prusia, y verdes de Brunswick, pigmentos de titanio, tales como dióxido de titanio, pigmentos de titanio extendidos (extendidos con extendedores precipitados o naturales, tales como sulfatos alcalino-térreos, por ejemplo, sulfato de calcio, -- sulfato de bario y similares), pigmentos de titanio teñidos, titanatos tales como titanatos de bario, de zinc, de plomo y de magnesio, y similares. Adicionalmente, podrían



incluirse otros tipos de pigmentos inorgánicos, tales como pigmentos de sulfuro de zinc, por ejemplo, sulfuro de zinc, litopón, otros pigmentos de sulfuro de zinc extendidos, tales como litopón de base cálcica, sulfuro de zinc extendido con extendedores naturales y similares, óxido de zinc y óxido de antimonio, o pigmentos orgánicos; es decir, materias colorantes orgánicas que están exentas de grupos sulfónicos, carboxílicos o de otros grupos solubilizantes en agua. Para las finalidades de esta invención se incluyen también dentro del término "pigmento" otros materiales colorantes orgánicos insolubles en agua, tales como, por ejemplo, las lacas de calcio o bario de azocolorantes para lacas.

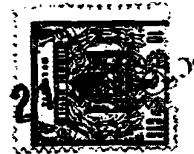
Junto al diéter de metileno y al copolímero que contiene hidroxilo, las composiciones de la presente invención pueden contener, también una o más de las siguientes resinas aminoplastos, tales como condensados de melamina alcoholadaformaldehído, fenoplastos, poliepóxidos y resinas alquídicas. Las proporciones de estos últimos materiales pueden ser de 1/2% a 5% o más, basadas en el peso del copolímero. En general, sin embargo, estos materiales adicionales no son necesarios para obtener las propiedades deseables de las composiciones expuestas en lo que antecede.

Las composiciones mencionadas aquí pueden ser aplicadas para el revestimiento de una gran diversidad de substratos, incluidas las superficies de papel, textiles, cuero, madera, cerámica, ladrillo, piedra y hormigón, así como los metales. Así, pueden ser utilizadas como últimas manos de acabado para automóviles o para la decoración -



de metales en general, tales como latas u otros reci- -  
pientes. Son particularmente adecuadas para el acabado  
de utensilios domésticos, tales como cocinas, refrigera-  
dores, etc. debido a su resistencia a los deterg<sup>en</sup>tes mo-  
5 dernos.

Las composiciones, después de la adición del cata-  
lizador ácido y de la aplicación a los substratos a recu-  
brir, se secan y se curan. El secado puede ser llevado a  
efecto a la temperatura ambiente o a temperaturas eleva-  
10 das, tales como de 60°C hasta 104°C, y la cocción puede  
ser efectuada a cualesquiera temperaturas de 60°C a 230°C.  
Como resulta evidente de la afirmación precedente, el se-  
cado y el curado pueden ser considerados como parte de --  
una operación, siguiendo el curado inmediatamente al se-  
15 cado. El tiempo de curado puede variar de un período tan  
corto como de medio a dos minutos en el margen superior  
de temperatura alrededor de los 230°C, hasta una hora o  
dos en la parte inferior del margen de temperatura indi-  
cado, a saber, 60°C. Una operación de curado particular-  
20 mente práctica es efectuada a 149°C durante un período -  
de 15 a 30 minutos aproximadamente. En general, la tempe-  
ratura de curado es suficientemente elevada para volatili-  
zar rápidamente el alcohol producido por los grupos OR y  
OR' del diéster durante el curado. Una de las ventajas des-  
25 tacadas de la presente invención es el hecho de que una  
temperatura baja de 60 a 82°C aproximadamente, es ade- -  
cuada para producir un producto muy curado, mientras que  
las composiciones de la técnica anterior, que utilizan -  
copolímeros que contienen hidroxilo, requieren general-  
30 mente una temperatura más elevada para obtener un curado



equivalente en un período de tiempo dado.

En los ejemplos que siguen y que son ilustrativos - de la presente invención, las partes y porcentajes están en peso, a menos que se indique de otro modo.

5

#### EJEMPLO 1

A una composición de 45 partes de pigmento de dióxido de titanio y 110 partes de una solución al 50% en un disolvente de xileno: acetato de 2-etoxietilo en proporción de 1:1, de un copolímero (peso molecular aproximadamente 100.000) de metacrilato de metilometacrilato de etilometacrilato de beta-hidroxietilo:ácido metacrílico (en proporciones de 45:45:10:2), se añaden 6,77 partes de dibutoximetano (aproximadamente un equivalente molar basado en la funcionalidad o número de funciones hidroxilo del copolímero) y 2,75 partes de una solución de perclorato de zinc al 20% en n-butanol.

Una película obtenida por pulverización (de espesor aproximadamente 0,036 mm) del esmalte anterior sobre paneles de acero tratados con fosfato de hierro, sometida a cocción a 149°C durante 30 minutos, exhibía una excelente adherencia, un índice de dureza de Knoop (IDK) de 15,3, una dureza de lápiz 4H, una destacada flexibilidad cuando se dobla sobre un mandril de 3,18 mm., una buena resistencia a la impresión (impresión débil a 82°C bajo una presión de 0,14 kg/cm<sup>2</sup> durante 1/2 horas), y reblandecimiento hasta una dureza de lápiz 6B cuando se sumerge en acetato de 2-etoxietilo durante 30 minutos.

#### EJEMPLO 2

(a) A 110,0 partes de la solución de copolímero del Ejemplo 1, se añaden 6,77 partes de dibutoximetano y 2,75



partes de una solución de perclorato de zinc al 20% en n-butanol.

Una película transparente y seca de 0,0254 mm. de espesor, colada de la solución anterior sobre paneles -  
5 de acero tratados con fosfato de hierro, sometida a cocción a 149°C durante 30 minutos, presentaba una excelente adherencia, un índice de dureza de Knoop de 12,5, una dureza de lápiz 2H, una flexibilidad destacada, una excelente resistencia a la impresión (ninguna impresión a --  
10 82°C bajo 0,14 kg/cm<sup>2</sup> durante 1/2 hora), un reblandecimiento hasta dureza de lápiz 6B después de inmersión en acetato de 2-etoxietilo durante 30 minutos, y una resistencia al impacto inversa de 3,39 julios.

(b) Se obtiene una película flexible, adherente y  
15 resistente a los disolventes, cuando se repite (a) a excepción de que en lugar del copolímero utilizado allí, - se sustituye aquí por un copolímero de 25% de cloruro de vinilo, 65% de acrilato de etilo y 10% de metacrilato de 8-hidroxiocetilo.

20

### EJEMPLO 3

(a) Se repite el Ejemplo 2 (a) utilizando un copolímero (peso molecular 80.000) de 18% de metacrilato de metilo, 28% de viniltolueno, 43% de acrilato de etilo, -  
25 10% de metacrilato de beta-hidroxipropilo y 1% de ácido acrílico en lugar del copolímero del Ejemplo 2, y utilizando 6,19 partes del dibutoximetano en n-butanol.

Películas transparentes de 0,0254 mm de espesor, -  
secas, obtenidas por colada de la solución anterior sobre paneles de acero tratados con fosfato de hierro, sometidas a cocción a 149°C durante 30 minutos, exhiben propie  
30



dades esencialmente similares a las del Ejemplo 2.

(b) Se obtienen resultados similares cuando el metilol se reemplaza por una cantidad equivalente de bencilal, 2,2-di(ciclohexiloxi)-butano, 2,2-di(benciloxi)-butano, -  
5 1,1,3,3-tetraetoxipropano, el éter di(etoximetílico) de dietilén-glicol, o el éter dimetoximetílico de resorcina.

#### EJEMPLO 4

(a) Se repite el Ejemplo 2 (a) reemplazando el catalizador con 3,0 partes de una solución de fluoroborato de zinc al 20% en n-butanol y utilizando 6,42 partes de dimetoximetano (aproximadamente dos equivalentes molares basados en el número de funciones hidroxilo del copolímero) -  
10 en lugar del dibutoximetano.

Películas transparentes de 0,0254 mm de espesor, secas, obtenidas por colada de la solución anterior, sometidas a cocción a 149°C durante 30 minutos sobre paneles de acero tratados con fosfato de hierro, poseían una adherencia excelente, un índice de dureza de Knoop de 9,7, una dureza de lápiz H+, una destacada flexibilidad, ninguna -  
15 impresión a 82°C bajo 0,14 kg/cm<sup>2</sup> durante 30 minutos, un reblandecimiento hasta dureza de lápiz 6B después de inmersión en disolvente de acetato de 2-etoxietilo durante 30 minutos, y una resistencia al impacto inversa de 2,83 julios.

(b) Se obtienen resultados similares cuando se repite la parte (a) a excepción de que la solución de copolímero se reemplaza con 120 partes de una solución al 46% en un disolvente de xileno/acetato de 2-etoxietilo en proporción 1:1 de un copolímero (de peso molecular medio ---  
25 aproximadamente 130.000) de 20% de cloruro de vinilideno,  
30



10% de acetato de vinilo, 45% de acrilato de 2-etilhexi-  
lo y 25% de metacrilato de hidroxietoxietilo.

#### EJEMPLO 5

5 Se repite el Ejemplo 1 sustituyendo el dibutoxime-  
tano por 6,42 partes de dimetoximetano.

Las películas de 0,033-0,038 mm de espesor del es-  
malte anterior obtenidas por pulverización sobre paneles  
de acero tratados con fosfato de hierro, sometidas a coc-  
ción a 149°C durante 30 minutos, muestran una excelente  
10 adherencia, un índice de dureza de Knoob de 15, una dure-  
za de lápiz de 3H, una destacada flexibilidad sobre un -  
mandril de 3,18 mm, una buena resistencia a la impresión  
(impresión ligera a 82°C bajo 0,14 kg/cm<sup>2</sup> durante 30 mi-  
nutos) y un reblandecimiento hasta una dureza de lápiz -  
15 6B+ después de inmersión en acetato de 2-etoxietilo du-  
rante 30 minutos.

#### EJEMPLO 6

Se repite el Ejemplo 2 (a) utilizando 2,75 partes  
de una solución al 20% de cloruro de zinc en n-butanol -  
20 como catalizador.

Una película de la solución anterior, secada, de -  
0,0254 mm de espesor, sometida a cocción sobre acero la-  
minado en frío, poseía una buena adherencia, una flexibi-  
lidad destacada sobre un mandril de 3,18 mm, una dureza  
25 de lápiz 2H, un reblandecimiento hasta una dureza de lá-  
piz 6B después de inmersión en acetato de 2-etoxietilo -  
durante 30 minutos, y una resistencia al impacto inversa  
de 4,52 julios.

#### EJEMPLO 7

30 Se repitió el Ejemplo 2 (a) sustituyendo el dibu-

300770



toximetano por 8,81 partes de 2,2-dimetoxipropano y utilizando 5,5 partes de solución de perclorato de zinc al 20% en n-butanol como catalizador.

Una película de la solución anterior, secada, de 0,0254 mm de espesor, sometida a cocción a 149°C durante 30 minutos sobre acero laminado en frío, exhibía una buena adherencia, una excelente flexibilidad sobre un mandril de 3,18 mm, una dureza de lápiz 2H, un reblandecimiento hasta una dureza de lápiz 6B después de inmersión en disolvente de acetato de 2-etoxietilo durante 30 minutos, y una resistencia al impacto inversa de 3,4 julios.

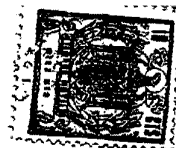
#### EJEMPLO 8

Se repitió el Ejemplo 2 (a) sustituyendo el dibutoximetano por 17,3 partes de 1,6-di(metoximetoxi)hexano y utilizando 5,5 partes de una solución de perclorato de zinc al 20% en n-butanol como catalizador.

Una película de la solución anterior, secada de 0,0254 mm de espesor, sometida a cocción a 149°C durante 30 minutos sobre acero laminado en frío, mostraba una excelente flexibilidad sobre un mandril de 3,18 mm, una buena adherencia, una dureza de lápiz 2H, un reblandecimiento hasta una dureza de lápiz 6B después de inmersión en acetato de 2-etoxietilo durante 30 minutos, y una resistencia al impacto inversa de 3,4 julios.

#### EJEMPLO 9

Se repitió el Ejemplo 2 (a) reemplazando el dibutoximetano con 11,0 partes de acetal dietílico de acroleína y utilizando 5,5 partes de una solución de perclorato de zinc al 20% en n-butanol como catalizador.



Una película de la solución anterior, secada, de -  
0,0254 mm de espesor, sometida a cocción sobre acero la-  
minado en frío a 149°C durante 30 minutos, exhibía una -  
buena adherencia, una destacada flexibilidad sobre un --  
5 mandril de 3,18 mm, una dureza de lápiz 2H, un reblande-  
cimiento hasta una dureza de lápiz 6B después de immer-  
sión en acetato de 2-etoxietilo durante 30 minutos y una  
resistencia al impacto inversa de 3,95 julios.

#### EJEMPLO 10

10 A 110,0 partes de una solución al 50% en xileno de  
un copolímero (peso molecular 60.000) compuesto de 10% -  
de metacrilato de metilo, 10% de estireno, 58% de acrilato  
de metilo, acrilato, 20% de metacrilato de beta-hidro  
xietilo y 2% de ácido itacónico, se añadieron 4,74 par--  
15 tes de acroleína, 25,0 partes de n-butanol y 2,75 partes  
de una solución de cloruro de zinc al 20% en n-butanol -  
como catalizador. La mezcla fué agitada y calentada a --  
80°C durante 90 minutos, y se destiló hasta una tempera-  
tura máxima de 137°C. Seguidamente, se reemplazó el des-  
20 tilado por 25,0 partes de n-butanol.

Una película de la solución anterior, secada, de -  
0,0254 mm de espesor, sometida a cocción sobre acero la-  
minado en frío a 149°C durante 30 minutos, poseía una ex  
celente flexibilidad y adherencia, una dureza de lápiz -  
25 2H, un reblandecimiento hasta una dureza de lápiz 6B des-  
pués de inmersión en disolvente de acetato 2-etoxietilo  
durante 30 minutos, y una resistencia al impacto inversa  
de 3,4 julios.

#### EJEMPLO 11

30 A 100,0 partes de una solución al 50% en xileno de



un copolímero de 10% de metacrilato de metilo, 20% de --  
acrilonitrilo, 34,5% de acrilato de etilo; 34% de meta--  
acrilato de beta-hidroxietilo y 1,5% de ácido metacrílico,  
se añadieron 2,43 partes de paraformaldehído del 95%, --  
5 11,72 partes de n-butanol y 2,5 partes de una solución -  
de cloruro de zinc al 20% en n-butanol.

La mezcla de reacción turbia se agita y se calien-  
ta a 80°C hasta transparencia (generalmente entre 30 y -  
60 minutos). Seguidamente, se elimina el agua por desti-  
10 lación azeotrópica y se recoge por desplazamiento en un  
colector para la separación de agua que contiene n-buta-  
nol acuoso saturado. La reacción es completa cuando la -  
temperatura de destilación se aproxima a un máximo de --  
130-133°C.

15 Una película de la solución anterior, secada, de -  
0,0254 mm de espesor, sometida a cocción sobre acero la-  
minado en frío a 149°C durante 30 minutos, tiene una ex-  
celente adherencia y flexibilidad, una dureza de lápiz -  
2H, un reblandecimiento hasta una dureza de lápiz 6B des-  
20 pués de inmersión en acetato de 2-etoxietilo durante 30  
minutos, y una resistencia al impacto inversa de 4,52 ju-  
lios.

#### EJEMPLO 12

A un copolímero de peso molecular bajo (de 500 por  
25 término medio), sin disolvente, de 69,4 partes de acrilato  
de butilo y 30,6 partes de metacrilato de beta-hidroxie-  
tilo, se añadieron 75,2 partes de dibutoximetano y 10,0-  
partes de una solución al 20% de perclorato de zinc en -  
n-butanol (que representa un 2% de catalizador basado en  
30 los sólidos de copolímero acrílico).

300778



Una película de la solución anterior, secada, de -  
0,0254 mm de espesor, sometida a cocción sobre acero la-  
minado en frío a 149°C durante 30 minutos, tenía una ex-  
celente adherencia, una buena flexibilidad, una dureza -  
5 de lápiz HB, un reblandecimiento hasta una dureza de lá-  
piz 6B después de inmersión en acetato de 2-etoxietilo -  
durante 30 minutos, y una resistencia al impacto inversa  
de 4,52 julios.

EJEMPLO 13

10 Se repitió el Ejemplo 12 sustituyendo el dibutoxi-  
metano por 17,9 partes de dimetoximetano.

Una película de la solución resultante, secada, de  
0,0254 mm de espesor, tenía una buena adherencia, una --  
buena flexibilidad, una dureza de lápiz 6B, un reblande-  
15 cimiento hasta una dureza de lápiz 6B después de immer--  
sión en acetato de 2-etoxietilo durante 30 minutos, y una  
resistencia al impacto inversa de 4,52 julios.

EJEMPLO 14.

A un copolímero sin disolvente, de bajo peso mole-  
20 cular (2000 por término medio) de 68,8 partes de acrilato  
de butiló y 31,2 partes de metacrilato de beta-hi- -  
droxipropilo, se añadieron 70,4 partes de dibutoximetano  
y 10,0 partes de una solución al 20% de perclorato de --  
zinc en n-butanol.

25 Una película de la solución anterior, secada, de -  
0,254 mm de espesor, sometida a cocción sobre acero la--  
minado en frío a 149°C durante 30 minutos, exhibía una -  
excelente adherencia, una buena flexibilidad y una dure-  
za de lápiz HB, se reblandecía hasta una dureza de lápiz  
30 6B después de inmersión en acetato de 2-etoxietilo duran

300778



te 30 minutos, y una resistencia al impacto inversa de -  
4,52 julios.

#### EJEMPLO 15

5 Se repitió el Ejemplo 14 sustituyendo el dibutoxi-  
metano por 16,7 partes de dimetoximetano.

Una película de la solución resultante, secada, de  
0,0254 mm de espesor, sometida a cocción sobre acero la-  
minado en frío a 149°C durante 30 minutos, poseía una bue-  
na adherencia, una buena flexibilidad, una dureza de lá-  
piz 6B, un reblandecimiento hasta una dureza de lápiz 6B  
10 después de inmersión en acetato de 2-etoxietilo durante  
30 minutos, y una resistencia al impacto inversa de 4,52  
julios.

#### EJEMPLO 16

15 Una emulsión de monómero consistente en 187,2 g de  
acrilato de etilo, 12,8 gramos de metacrilato de beta-hi-  
droxietilo, 31,6 g de dibutoximetano, 10,0 g de t-octil-  
fenoxipolietoxietanol que tenía aproximadamente 13 unida-  
des de oxietileno, 0,23 g de laurilsulfato de sodio, y -  
20 462,15 g de agua desionizada, se carga en un recipiente  
de reacción de vidrio provisto de una atmósfera de nitró-  
geno. La emulsión se agita, se enfría hasta 20°C e imme-  
diatamente se carga con 8,0 ml de una solución al 0,175%  
de sulfato ferroso, 8,0 ml de una solución al 4,0% de hi-  
25 drosulfito sódico y 16,0 ml de una solución al 2,26% de  
persulfato potásico. Cuando la reacción ha alcanzado su  
temperatura culminante máxima de 64-65°C, se añade lenta-  
mente una segunda carga de emulsión de monómero que com-  
prende 561,6 g de acrilato de etilo, 38,4 g de metacri-  
30 to de beta-hidroxietilo, 94,8 g de dibutoximetano, 30,0

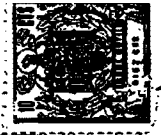
300778



g de t-octilfenoxipolietoxietanol con aproximadamente 13 unidades de oxietileno, 0,69 g de lauril sulfato sódico y 309,75 g de agua desionizada, simultáneamente con 50,0 - ml de una solución al 2,16% de persulfato potásico y 50,0 5 ml de una solución al 3,0% de metabisulfito sódico. Las velocidades de alimentación de la adición anterior se -- controlan de tal manera que se mantenga una temperatura de 64 a 65°C. Después de que se han completado las adicio 10 nes, se continúa la agitación hasta que se observa una -- notable disminución de la temperatura de reacción. Cuan do la emulsión de latex final se enfría hasta la tempe-- ratura ambiente, tiene un pH de 2,7, un contenido de sólidos de 45,0% y una viscosidad de 295 centipoises. Una película del latex (que es suficientemente ácido para que 15 no requiera catalizador adicional) se vierte sobre vidrio, se seca al aire y se somete a cocción durante 30 minutos a 149°C. La película tiene una baja proporción de hinchamiento en el equilibrio en xileno, lo que indica una excelente reticulación. Una película similar secada al ai 20 re, pero no sometida a cocción, es soluble en xileno. Si se añade una pequeña cantidad, por ejemplo de 0,3% sobre los sólidos del latex, de un catalizador tal como perclorato de zinc, el curado es aún más eficaz en lo que se - refiere al tiempo de cocción requerido para alcanzar un 25 grado determinado de insolubilización.

La presente solicitud, que corresponde a la presen tada en E.U.A. con fecha 10 de junio de 1.963, bajo el - número 286.465, se acoge a los beneficios del artículo - 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

30



- N O T A -

Los puntos de invención, propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

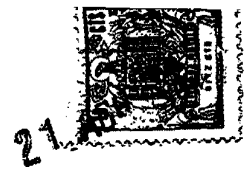
1.- Un método para preparar una composición termoendurecible caracterizado por mezclar un copolímero lineal insoluble en agua de moléculas monoetilenicamente no saturadas que comprende de 2 a 50 moles por ciento de al menos un ester que contiene hidroxilo de un ácido  $\alpha$ ,  $\beta$ -monoetilenicamente no saturado con un dieter de metileno seleccionado del grupo que consta de acetales y cetales que, en el margen de  $60^{\circ}\text{C}$  a  $230^{\circ}\text{C}$ , se rompe en los átomos de oxígeno del éter y libera productos secundarios alcohólicos que se evaporan en el margen de temperaturas antes mencionado, siendo la cantidad de dieter usado como mínimo una cantidad estequiométrica equivalente al contenido de hidroxilo de un copolímero que contiene 2 moles por ciento de unidades que contienen hidroxilo.

2.- Un método de acuerdo con el punto 1 caracterizado por usar una cantidad de dieter al menos suficiente para corresponder al equivalente estequiométrico del contenido de hidroxilo del copolímero.

3.- Un método de acuerdo con los puntos 1 ó 2 caracterizado por incluir en la composición un disolvente orgánico inerte.

4.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 3 caracterizado por incluir en la composición de

300778



0,5 a 2 % en peso, basado en la suma de los pesos del copolímero y el dieter, de un catalizador ácido.

5 5.- Un método de acuerdo con el punto 4 caracterizado por el hecho de que dicho catalizador ácido es una sal de zinc de un ácido inorgánico fuerte.

6.- Un método de acuerdo con el punto 5 caracterizado por el hecho de que dicha sal de zinc de un ácido inorgánico fuerte es perclorato de zinc.

10 7.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 6 caracterizado por el hecho de que dicho copolímero es un copolímero lineal insoluble en agua de moléculas monoetilenicamente no saturadas que comprende de 2 a 50 moles por ciento de un ester que contiene hidroxilo de un ácido alfa, beta-monoetilenicamente no saturado y 15 1/2 a 5 % en peso de un ácido copolimerizable alfa, beta-monoetilenicamente no saturado.

8.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 7 caracterizado por el hecho de que dicho dieter metilénico tiene la fórmula



25 en donde  $R^0$  y  $R^2$  son individualmente H o un radical hidrocarbonado ( $C_1-C_{10}$ ), y R y R' son individualmente un grupo ciclohexilo, un grupo alcoholilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, o un grupo aralcoholilo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono.

30 9.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 7 caracterizado por el hecho de que dicho dieter de metileno es un formal de la fórmula  $ROCH_2OR'$  en donde



21

R y R' son individualmente ciclohexilo, un grupo alcohol que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, o un grupo aralcohi lo que tiene de 7 a 10 átomos de carbono.

5 10.- Un método para preparar una composición termo- endurecible.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

10

Madrid,

21 AGO. 1934

P.A.

300778

ARP.

*all day*