

30 573 1  
305731



# MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INTRODUCCION

por DIEZ años en España, por "UN PROCEDIMIENTO

PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE RE

VESTIMIENTO"

a favor de

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

domiciliado en Wilmington 98, Delaware, EE.UU.



5731

Esta invención se relaciona con un compuesto químico y, más particularmente, con un polímero de metil-metacrilato con-  
teniendo, en la cadena de polímero, un radical de glicidil-me-  
tacrilato aminado o amoniacado.

5 Los polímeros de metil-metacrilato encuentran uso ex-  
tenso como materiales formativos de película, en las composi-  
ciones de revestido (llamadas comúnmente "lacas"), teniendo di-  
chas lacas propiedades sobresalientes de durabilidad y de re-  
tención del lustre. Sin embargo, muchas veces es difícil hacer  
10 que las lacas, conteniendo polímeros convencionales de metil-  
metacrilato, se adhieran debidamente a los revestimientos con-  
vencionales de fondo o de primera mano, como los usados debajo  
de esmaltes de resina alquídica, esmaltes de resina de amino-  
aldehído y lacas de nitrocelulosa, sobre sustratos.

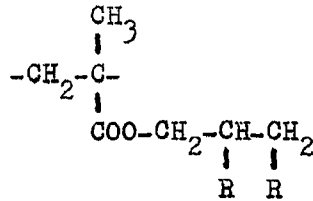
15 Se ha descubierto que, con introducir un radical de gli-  
cidil-metacrilato aminado o amoniacado, a polímeros de metil-  
metacrilato, se acrecienta grandemente la adherencia de las -  
composiciones de revestido que contengan dichos polímeros. Sin  
embargo, muchas veces los polímeros de metil-metacrilato, con-  
20 teniendo radicales de glicidil-metacrilato aminados o amoniaca-  
dos, son algo inestables y por lo tanto tienen que usarse den-  
tro de un período corto, después de haberse preparado.

Se ha descubierto que un grupo específico de polímeros  
de metil-metacrilato, conteniendo radicales de glicidil-meta-  
25 crilato aminados o amoniacados, tienen propiedades sobresalien-  
tes de adherencia, de formación de película y de estabilidad  
durante el almacenamiento.

Los productos de esta invención son polímeros de metil-  
metacrilato, de una viscosidad relativa aproximadamente de -  
30 1,117 a 1,196, que contienen, en la cadena de polímero, el radi



cal de glicidil-metacrilato aminado o amoniacado:



5

10

donde un R es un grupo de hidroxilo y el otro R es un residuo de amina de amoníaco o una monoamina, estando el residuo ligado a través de amino-nitrógeno. El radical de glicidil-metacrilato aminado o amoniacado, a exclusión del residuo de amina, constituye aproximadamente del 0,2% al 3%, y de preferencia aproximadamente un 2%, por peso, del peso total de polímero.

15

20

25

El término "polímero de metil-metacrilato", como se emplea en la presente, se refiere a polímeros de metil-metacrilato conteniendo de un 0,2% a un 3% por peso de la porción de glicidil-metacrilato y hasta un 25% aproximadamente, por peso de otro monómero copolimerizable y etilénicamente no saturado que no reaccione con la porción de glicidil-metacrilato. Entre dichos materiales copolimerizables están incluidos, por ejemplo, los ésteres alquílicos de ácido acrílico, tales como el metil-acrilato, el etil-acrilato, el propil-acrilato, y el butil-acrilato, los ésteres alquílicos de ácido metacrílico, tales como el etil-metacrilato, el propil-metacrilato, el butil-metacrilato, y el lauril-metacrilato; el acetato de vinilo, el acrilonitrilo; y el estireno. Se prefieren polímeros de metil-metacrilato conteniendo cuando menos un 97% por peso de metil-metacrilato polimerizado y de un 0,2% a un 3% de la porción de glicidil-metacrilato.

30

Los polímeros de metil-metacrilato tienen una viscosidad relativa aproximadamente de 1,117 a 1,196, correspondiente a



un peso molecular aproximadamente de 55,000 a 105.000. Los polímeros de metil-metacrilato, abarcados dentro de esta escala de viscosidades, tienen propiedades únicas de solubilidad y viscosidad, lo cual hace posible, por ejemplo, aplicar revestimientos lisos y gruesos, de lacas de los mismos, en relativamente pocas capas individuales. Adicionalmente, los revestimientos de lacas de dichos polímeros, ya secos, tienen un equilibrio sobresaliente de propiedades tales como las de durabilidad, lustre y flexibilidad. Los polímeros de metil-metacrilato de una viscosidad relativa substancialmente inferior a 1,117, tienen características pobres de duración, al exponerse a la intemperie, de entereza de la película y de resistencia al impacto, en comparación con los polímeros de esta invención. Asimismo, dichos materiales, de una viscosidad relativa substancialmente inferior a 1,117, son muchas veces, termoplásticos en grado objetable, es decir, los revestimientos de los mismos se reblandecen cuando hace calor, estropeándose fácilmente. Los polímeros de metil-metacrilato, de una viscosidad relativa substancialmente superior a 1,196, son duros de disolver en los solventes convencionales para lacas y no pueden formarse en lacas de una concentración alta en sólidos, Asimismo, las lacas de dichos polímeros de metil-metacrilato, de una viscosidad relativa substancialmente superior a 1,196, son difíciles de aplicar, porque los polímeros se separan de la solución, al rociarse, formando revestimientos ásperos y desiguales.

Los polímeros de metil-metacrilato, usados en esta invención, también tienen que contener de un 0,2% a un 3,0% de la porción de glicidil-metacrilato. Los polímeros de metil-metacrilato conteniendo menos que alrededor del 0,2%, por peso, de la porción de glicidil-metacrilato, no poseen las caracte-



731

5 rísticas de adherencia de los polímeros de esta invención y, por lo tanto, las composiciones de revestido, de los mismos, no se adherirán bien, por ejemplo, a capas de fondo convencio-  
nales. Una cantidad mayor de un 3%, aproximadamente, por peso,  
de la porción de glicidil-metacrilato no ofrece nuevas venta-  
jas que compensen el costo adicional.

Los polímeros de esta invención son extremadamente insq-  
lubles en agua y ni siquiera son solubles en soluciones de áci-  
do acético diluido.

10 Los polímeros de metil-metacrilato, de esta invención,  
conteniendo el radical de glicidil-metacrilato aminado o amo-  
niacado, se preparan, preferentemente, con copolimerizar metil-  
metacrilato, glicidil-metacrilato, y si se desea, otro monóme-  
ro copolimerizable e inerte, y luego haciendo reaccionar el -  
15 copolímero resultante con amoníaco acuoso o anhidro o con una  
o más monoaminas o con una mezcla de amoníaco y una o más mo-  
noaminas. Los copolímeros pueden prepararse por métodos bien  
conocidos, polimerizándose los monómeros en masa, en solución  
o en forma granular, para producir productos que tengan las -  
20 viscosidades relativas requeridas. Preferentemente la reacción  
se lleva a cabo en presencia de un catalizador de radicales -  
libres. Alternativamente puede hacerse reaccionar amoníaco o  
una monoamina, con glicidil-metacrilato, y el producto resul-  
tante puede copolimerizarse con metil-metacrilato, o bien con  
25 metil-metacrilato y una porción pequeña de monómero inerte y  
copolimerizable, para obtener los productos de esta invención.

Las monoaminas que pueden usarse, en la preparación de  
los productos de esta invención, son, por ejemplo, la amina de  
butilo terciario, la etanolamina, la etilamina, la amina de oc-  
30 tilo terciario, la dietanolamina, la dimetilamina y la metil-



731

5 etil-amina. Se prefieren el amoníaco y las aminas primarias y secundarias alifáticas simples, por ejemplo alquil- y alcanolaminas de 1 a 4 átomos de carbono, porque exhiben poca obstaculización estérica, reaccionando, por lo tanto, rápidamente. Se prefiere el amoníaco particularmente porque reacciona en forma rápida y completa y porque es relativamente económico.

10 En el método preferido para preparar los productos de esta invención, se mezclan el amoníaco o la monoamina y el copolímero y en seguida se calientan, preferentemente dentro de un sistema cerrado, bajo una presión de 1,4 a 7 kg/cm<sup>2</sup> hasta que la reacción del amoníaco, o de la monoamina, y los grupos epoxi, en el copolímero, haya avanzado substancialmente hasta quedar completa. Las condiciones específicas de la reacción varían según la cantidad y la reactividad del amoníaco o de la

15 monoamina. Usualmente la mezcla reactiva se calienta por un periodo de 2 a 30 horas y, preferentemente, de 5 a 10 horas, a una temperatura aproximadamente de 50° a 150°C y preferentemente de 85° a 100°C. A fin de acelerar la reacción y para garantizar que reaccionen substancialmente todos los grupos epoxi,

20 se prefiere agregar, a la mezcla reactiva, un exceso del amoníaco o de la monoamina. El uso de un exceso de amoníaco o de monoamina, y en el caso de aminas volátiles tales como el amoníaco, el llevar a cabo la reacción bajo presión, también garantizan que substancialmente todos los grupos epoxi reaccionarán

25 cada uno, con solo una molécula de amoníaco o de monoamina. La cantidad de grupos epoxi sin reaccionar y, por lo tanto, el grado en que haya quedado completa la reacción, pueden determinarse con agregar ácido clorhídrico a una porción de la mezcla reactiva y luego retitular la solución con nitrato de plata.

30 La reacción de aminación puede llevarse a cabo en sol-



3 5731

5 ventes volátiles tales, por ejemplo, como el tolueno, el xileno, la metil-isobutil-cetona, el alcohol butílico, el alcohol amílico, el alcohol isopropílico y otros hidrocarburos, éteres cetonas y alcoholes alifáticos, ciclo-alifáticos y aromáticos, como los usados convencionalmente en composiciones de revestido. Se prefieren solventes hidroxilados, tales como alcoholes porque catalizan la reacción de aminación. También pueden agregarse, a la mezcla solvente, porciones pequeñas de agua para catalizar la reacción.

10 Los productos de esta invención se caracterizan por su capacidad para impartir, a composiciones de revestido, propiedades sobresalientes de adherencia, de formación de película y de estabilidad durante el almacenamiento. Estos polímeros pueden usarse en composiciones de revestido para muy diversos  
15 sustratos, por ejemplo de acero, de hojalata, de aluminio, de linóleo y de vidrio, y para sustratos revestidos con diversas composiciones convencionales de revestido.

20 Las composiciones de revestido ya secas, conteniendo los polímeros de esta invención, se adhieren en grado sobresaliente a capas convencionales de fondo, de protección de metales e inhibición de óxido, y tienen características excelentes de lustre, de durabilidad y de resistencia a la formación de vejigas. Pueden agregarse, y preferentemente se agregan, a tales composiciones de revestido, pigmentos, plastificadores y modificadores  
25 convencionales, por ejemplo agentes de control del flujo y agentes dispersivos.

Los siguientes ejemplos están destinados a ilustrar la invención y no a limitarla de ninguna manera. Las partes son por peso a menos que se especifique otra cosa.

30 EJEMPLO I



Los siguientes materiales se cargan a un autoclave y se calientan, a presión autógena a 90°C por 6 horas:

	<u>Partes</u>
Metil-metacrilato	97,8
5 Glicidil-metacrilato	2,2
Iniciador de peróxido de benzoilo	0,6
Tolueno	70,0
Alcohol isopropílico	30,0
	<hr/> 200,6

10 En seguida se diluye la carga a un 30% en sólidos con alcohol isopropílico y luego se agrega amoníaco anhidro al sistema cerrado hasta que la presión, dentro del autoclave, llegue a 3,15 kg/cm<sup>2</sup> y hasta que la proporción molar de amoníaco a grupos epoxi, en el glicidil-metacrilato, sea de 22:1. La -  
15 carga se calienta a 92°C por 7 horas y luego se extrae el exceso de amoníaco al vacío. El polímero resultante no exhibe ningunos grupos epoxi sin reaccionar cuando se titula con ácido clorhídrico, retitulándose en seguida con nitrato de plata. El polímero tiene una viscosidad relativa de 1,185, determina  
20 da por el procedimiento antes descrito en la presente.

Se prueba la estabilidad, durante el almacenamiento, - del polímero descrito arriba, con calentar una solución del polímero al 30% en un solvente consistente en un 45% de tolueno y un 55% de alcohol isopropílico a 50°C. Después de 41 días a  
25 esta temperatura, la solución polimérica no exhibe ningún cambio en viscosidad.

La solución polimérica, descrita arriba, se aplica directamente sobre las juntas laterales de latas para alimentos, un poco después de haberse soldado las juntas. Conforme van -  
30 enfriándose las juntas calientes, se evapora el solvente dejan



do una película protectora que protege a las juntas contra la oxidación. Otras soluciones similares, de polímeros convencionales de metil-metacrilato, que no contienen radicales de glicidil-metacrilato, aminados o amoniacados, no se adhieren a las 5  
tas, como las antes descritas, sino que se desprenden de las juntas, en hojuelas o por despostilladura, durante el tratamiento.

EJEMPLO II

Se polimerizan metil-metacrilato y glicidil-metacrilato, como se ha descrito en el ejemplo anterior y luego se carga una solución del polímero resultante, al 30%, en solvente de tolueno y alcohol isopropílico, a un autoclave, junto con los siguientes materiales, calentándose a 85°C por 72 horas a presión autógena. 10

	<u>Partes</u>
Copolímero de 92,8 partes de metil-metacrilato y 2,2 partes de glicidil-metacrilato (solución al 30%)	125,0
Butanol	30,0
Metil-etil-cetona	32,0
20 Agua destilada	3,0
Etanol-amina	0,43
	<u>190,43</u>

El producto resultante contiene un polímero de metil-metacrilato de una viscosidad relativa entre 1,117 y 1,196 y 25  
conteniendo un 2,2% en radicales de glicidil-metacrilato amoniado, basado en el peso total de polímero a exclusión de residuo de amina.

La solución polimérica, descrita arriba, se diluye -- aproximadamente al 20% en sólidos, con una mezcla de partes -- 30  
iguales por peso, de metil-etil-cetona y tolueno, y se aplica



5 a flujo a paneles de acero, dotados de una capa de fondo de una resina alquílica convencional y pigmentada, de ftalato de glicerol modificado con un 50% de aceite de soya. El artículo revestido se seca al horno a 93°C por 30 minutos. El panel revestido se prueba, para determinar la adherencia, con cortar dos marcas de 5,08 cm de largo, en forma de una X, verticalmente a través del revestimiento hasta llegar al metal, - oprimir firmemente una tira de cinta adhesiva de celofán, sensible a la presión sobre la X, y tirar de la cinta en seguida para quitarla, empleándose una fuerza aproximadamente tangencial a la superficie revestida. En la prueba de cinta, no se quita nada del revestimiento de este ejemplo, junto con la - cinta. Al realizarse la misma prueba con un revestimiento con 10 teniendo un polímero de metil-metacrilato, que no contenga el radical de glicidil-metacrilato aminado, se desprende, de la 15 capa de fondo, substancialmente todo el revestimiento superior de laca de metil-metacrilato. Los revestimientos secos, conteniendo el producto de este ejemplo, también tienen propiedades excelentes de resistencia a la formación de vejigas, de durabilidad y de lustre. 20

EJEMPLO III

Un polímero de 97 partes de metil-metacrilato y 3 partes de glicidil-metacrilato, se prepara como se ha descrito en el ejemplo I. Se cargan 125 partes de una solución de este polímero al 30%, en solvente de tolueno y alcohol isopropílico, a un recipiente cerrado de reacción, junto con 20 partes de butanol y 0,77 parte de amina de butilo terciario. El recipiente de reacción se sella y se calienta a 91°C por 48 horas. El polímero resultante, de metil-metacrilato, tiene una viscosidad relativa entre 1,117 y 1,196 y contiene un 3% en radical 25 30



de glicidil-metacrilato aminado a exclusión de residuo de amina.  
El polímero tiene propiedades similares a las de los polímeros de los ejemplos anteriores.

EJEMPLO IV

5                   Unas 125 partes de una solución al 30%, en solvente de tolueno y alcohol isopropílico, del polímero de metil-metacrilato y glicidil-metacrilato, descrito en el ejemplo I, se carga a un recipiente cerrado de reacción, junto con 1,6 partes de una solución acuosa de dimetil-amina al 20%. La mezcla reactiva se calienta a 91°C por 48 horas, rindiendo un polímero de propiedades similares a las de los polímeros de los ejemplos anteriores.

EJEMPLO V

15                   Se prepara un polímero con calentar 99 partes de metil-metacrilato con 1 parte de glicidil-metacrilato, 105 partes de tolueno, 45 partes de acetona y 0,7 parte de peróxido de benzoílo a 85°C por 16 horas a presión atmosférica. Se agregan a la mezcla reactiva 25 partes de alcohol isopropílico y 6,5 partes de una solución de amoníaco acuoso al 28% y luego se calienta la mezcla reactiva a 85°C. por 16 horas adicionales. El polímero resultante de metil-metacrilato, tiene una viscosidad relativa aproximadamente de 1,15 y propiedades similares a los productos de los ejemplos anteriores.

EJEMPLO VI

25                   Se prepara un terpolímero con calentar 92,8 partes de metil-metacrilato, 5 partes de lauril-metacrilato y 2,2 partes de glicidil-metacrilato, junto con 0,68 partes de peróxido de benzoílo, 105 partes de tolueno y 45 partes de alcohol isopropílico, a presión autógena, por 16 horas a 85°C. Se agregan 67 partes de alcohol isopropílico, seguidas de 4,2 partes de amoníaco anhidro. Finalmente se continua la reacción por 7,5 horas



adicionales a 85°C, rindiendo un polímero similar, en propiedades, a los polímeros de los ejemplos anteriores.

EJEMPLO VII

5 Se prepara butilo terciario-aminopropil-metacrilato con agregar 137,5 partes de glicidil-metacrilato, por gotas, a través de un período de 45 minutos, a una solución de 450 - partes de amina de butilo terciario en 155 partes por peso de agua. Durante este período se mantiene la temperatura de la reacción a 40°-50°C. Se agita la mezcla por 3,5 horas sin ca-  
10 lentamiento y luego se eliminan agua y amina sin reaccionar, por destilación a 60°C y a una presión absoluta de 30 mm de - mercurio. El producto se destila fraccionalmente a 95°-110°C. a una presión absoluta de 0,5 mm de mercurio y luego se recris- taliza de éter de petróleo (p.e. 30-60°C) rindiendo 112 partes  
15 de butilo terciario-aminopropil-metacrilato cristalino, que se funde entre 55° y 60°C.

Se prepara un polímero de metil-metacrilato con calen-  
tar 97 partes de metil-metacrilato y las 3 partes del butilo  
terciario-aminopropil-metacrilato, preparado arriba con 150  
20 partes de tolueno y 0,7 parte de azo-bisisobutironitrilo du- rante 16 horas a 75-78°C., dentro de un recipiente de polime- rización, cerrado, con agitación. El producto resultante tie- ne propiedades similares a las de los polímeros en los ejem- plos anteriores.

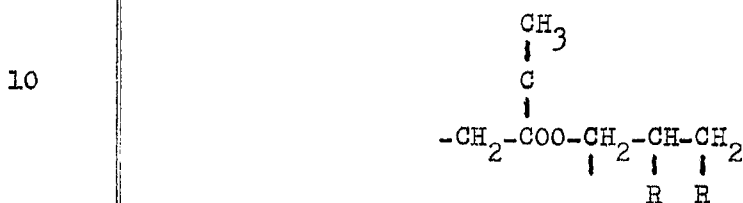
25 En resumen, la Patente de Introducción que se solicita recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de una compo-  
sición de revestimiento que comprende como ingrediente esencial  
30 un material formador de película, caracterizado porque la cita



5 da composición de revestimiento contiene un solvente y, como ingrediente esencial formador de película, un polímero de metil-metacrilato que tiene una viscosidad relativa que oscila entre 1,117 y 1,196 correspondiendo a pesos moleculares que oscilan entre 55.000 y 105.000, conteniendo dicho polímero, en la cadena polimérica, del 0,2% a 3%, más particularmente 2%, excluyendo el radical amino, del radical de la siguiente fórmula en un enlace químico:



15 en la cual R representa un grupo hidroxilo y la otra R, un radical amino derivado de amonía o de una monoamina, estando dicho radical enlazado a través del átomo de nitrógeno, y además caracterizado dicho procedimiento porque el metil-metacrilato y, si se desea, otros monómeros etilénicamente insaturados son polimerizados con el glicidil-metacrilato que ya ha sido aminado.

20 2. Un procedimiento para la preparación de una composición de revestimiento que comprende como ingrediente esencial un material formador de película según la reivindicación 1, en cuya composición el radical de glicidil-metacrilato de la referida fórmula, R, representa un grupo hidroxilo y la otra R, el radical de  $-\text{NH}_2-$ , y además caracterizado porque el metil-metacrilato se copolimeriza con glicidil-metacrilato, y si se desea, con otros monómeros etilénicamente insaturados haciendo reaccionar el copolímero resultante con amonía acuosa o anhídrida y/o por lo menos una monoamina.

30 3. Un procedimiento para la preparación de una compo

305731



5 sición de revestimiento que comprende como ingrediente esencial un material formador de película según las reivindicaciones 1 ó 2, en cuya composición la cadena polimérica contiene hasta el 25% de tales monómeros polimerizados etilénicamente insaturados por ser indiferentes al radical aminado de glicidil-metacrilato, y además caracterizado porque la copolimerización se lleva a cabo en presencia de catalizadores de radicales libres.

10 4. Un procedimiento para la preparación de una composición de revestimiento que comprende como ingrediente esencial un material formador de película, según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque el copolímero se calienta con amonía acuosa o anhídra y/o al menos una monoamina a presiones que oscilan entre 1,4 kg/cm<sup>2</sup> y 7 kg/cm<sup>2</sup>, y a temperaturas que van de 50° a 150°C, preferiblemente entre 85° y 100°C durante varias horas, y especialmente durante un período que oscila entre 2 y 30 horas y preferiblemente durante 5 a 10 horas.

20 5. Un procedimiento para la preparación de una composición de revestimiento que comprende como ingrediente esencial un material formador de película, según las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque se emplea un exceso de amonía y/o monoamina.

25 6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE REVESTIMIENTO".

30 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de catorce páginas mecanografiadas.

Madrid, 6 de noviembre de 1.964

ALFONSO UNGRIA

P.P.