

H/V.

333631



## memoria descriptiva

CLASE DE  
REGISTRO

PATENTE DE INVENCION, por veinte años en España

NOMBRE Y  
NACIONA-  
LIDAD DEL  
SOLICITANTE

VIANOVA KUNSTHARZ AKTIENGESELLSCHAFT  
- sociedad austriaca -

RESIDENCIA  
Y DOMICILIO

1010 Wien I (Austria)  
Johannesgasse, 14

OBJETO

" PROCEDIMIENTO PARA LA UTILIZACION DE SALES DE AMINAS DILUIBLES  
CON AGUA DE COPOLIMERIZADOS REACCIONADOS CON FORMALDEHIDOS "

PRIORIDAD:

Solicitud patente austriaca A 10.511/65 del día 23 de Noviem-  
bre de 1965.

INVENTORES:

D. Harald Rauch-Puntigam, y  
D. Wolfgang Daimer;  
ambos de nacionalidad austriaca.



1

Es conocido depositar resinas diluibles con agua desde sus soluciones acuosas, por aplicación de una tensión continua, sobre objetos conductores. Por calcinación a temperaturas más elevadas se obtienen películas duras, brillantes que, sin embargo, en la utilización de resinas alquídicas, presentan cierto color amarillento, de modo que no pueden obtenerse tonos de color puramente blancos.

5

10

Si se insertan acrilatos como resinas diluibles con agua, entonces por razones de una composición constante del baño es ventajoso emplear sistemas de un componente autoendurecibles, entre los que poseen la máxima importancia los polimerizados de acrilamida. Con estos polimerizados de solución es posible la fabricación de revestimientos puramente blancos, pero en los usuales grados de polimerización dan por resultado películas con superficies fuertemente perturbadas, como cáscara de naranja, manchas mates, granulaciones o formaciones de arrugas, que hacen inadecuadas las resinas para el procedimiento de aplicación electroforético.

15

20

Ahora se ha hallado que, polimerizados de acrilamida diluibles en agua con peso molecular especialmente bajo, pueden depositarse electroforéticamente como películas lisas de gran espesor de capa y después de la calcinación dan por resultado revestimientos con buena dureza, elasticidad y adherencia, que en el caso de sistemas correspondientemente pigmentados son de color puramente blanco. Como ulterior característica de estas resinas se hace resaltar que no es necesaria una adición de otros componentes de actuación reticuladora, lo que representa una ventaja especial para la aplicación electroforética de las resinas.

25

En las resinas, que llegan a utilizarse, se trata



1 de copolimerizados de bajo valor molecular de acrilamida y/o meta-  
acrilamida y por lo menos de otros dos monómeros etilénicamente insa-  
turados, de los que uno es un ácido carboxílico etilénicamente insa-  
5 turados. Después de la polimerización las resinas o bien se condensan  
en solución alcohólica con formaldehído o con sustancias que emiten  
formaldehído y seguidamente se neutralizan para transformarlas en  
jabones solubles en agua, o bien primero se neutralizan y después  
se hacen reaccionar con formaldehído a temperatura mesuradamente au-  
mentada.

10 El peso molecular de las resinas de laca endurecibles en calor está situado en general entre 20.000 y 50.000 (A. Mercurio, Official Digest, 36, 141/1964). Por debajo de este límite, la fragilidad de la resina se hace demasiado grande, tiende a la formación de rendijas y grietas en el caso de cambio repentino de temperatura, y en el caso de pesos moleculares más altos se dificulta  
15 la manipulación por la alta viscosidad.

Por la observancia de determinadas condiciones de ensayo y por la adición de determinados compuestos, se tiene la posibilidad de variar ampliamente el peso molecular. Ejercen una influencia decisiva sobre el peso molecular los compuestos con constante de transferencia especialmente alta (así llamados reguladores, por ejemplo, dodecilmercaptano terciario) haciéndose necesarias para la preparación de copolimerizados de acrilamida del alcance arriba mencionado de peso molecular, adiciones de regulador de aproximadamente 0,7 - 1,2% de dodecilmercaptano terciario (referido a los  
20 monómeros).

25 Resulta ahora sorprendente que resinas con grados



1

de polimerización esencialmente más bajos, como revestimientos aplicados electroforéticamente no muestran o presentan en grado esencialmente menor los inconvenientes que presentan los revestimientos de resinas aplicados por rociado, inmersión y otros métodos, del grado de polimerización igualmente bajo (compárense ejemplos 1 y 2) pero por otra parte, a diferencia de las resinas con grados más altos de polimerización, se dejan depositar como películas lisas.

5

En las memorias alemanas de publicación número 1.083.548 y 1.089.549 se describe la reacción de polimerizado conteniendo acrilamida y/o metacrilamida en solución alcohólica con formaldehído. Las resinas preparadas según estas memorias de publicación, se disuelven solamente en disolventes orgánicos, pero son insolubles en agua. Si los polimerizados conteniendo ácido, por neutralización con bases volátiles adecuadas, se transforman en sus jabones, se hacen solubles en agua y adecuados para el procedimiento de aplicación electroforético.

10

15

La neutralización de resinas conteniendo grupos de carboxilo se describe, por ejemplo, en la memoria de la patente alemana n° 859.954, en la memoria de la patente francesa número 901.476 y en la memoria alemana de publicación n° 1.053.696.

20

25

En detalle se preparan copolimerizados de acrilamida y/o metacrilamida, importando las cantidades de estos monómeros preferentemente 5-20% de peso. Como ácidos estilénicamente insaturados son adecuados, por ejemplo, los ácidos acrílico, metacrílico, maleínico o fumárico, así como los semi-ésteres de los dos ácidos últimamente mencionados, como restantes comonomeros los ésteres del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico, preferentemente de



1

alcoholes más bajos (hasta C-8). Además son adecuados como comonomeros los ésteres del ácido maleínico o fumárico, estírol y sus derivados, como por ejemplo metilestírol o viniltoluo.

5

La cantidad de ácido insaturado debe dimensionarse en ello de tal modo que los polimerizados sean solubles después de la neutralización, rigiéndose el límite inferior según la clase de los comonomeros y está situado aproximadamente en 3% de peso de ácido.

10

La preparación de los polimerizados se efectúa adecuadamente por polimerización en disolventes solubles en agua. Si se polimeriza en disolventes insolubles en agua, éstos se extraen ampliamente al vacío después de terminar la reacción y se substituyen por disolventes solubles en agua.

15

Como aceleradores pueden servir los peróxidos o compuestos nítricos suministradores de radicales por descomposición térmica o por reacciones Redox, como reguladores se emplean preferentemente mercaptanos en cantidades de 2 - 6% de dodecilmercaptano terciario o cantidades correspondientes de otros reguladores. Estas cantidades de regulador garantizan la formación de polimerizados del grado óptimo de polimerización.

20

El polimerizado terminado se hace reaccionar en solución alcohólica con formaldehído, que puede ser empleado como paraformaldehído o como solución de formaldehído alcohólica o acuosa, extrayéndose por destilación continuamente el agua liberada en la reacción. Se reconoce la terminación de esta reacción por el cese de la formación de agua. La cantidad de formaldehído se mide de tal modo que por cada mol de amida entran en acción 1 - 2,5 moles

25



1 de formaldehído.

Los alcoholes adecuados para la eterificación poseen preferentemente 1 - 6 átomos de carbono.

5 Otro modo de ejecución para la preparación de resinas diluibles en agua consiste en que los polimerizados ya se neutralizan antes de la reacción con formaldehído, total o parcialmente con bases. Como bases son adecuadas amoníaco y aminoraminas primarias, secundarias y terciarias, de las que pueden citarse como ejemplos trietilamina y dimetiletanolamina.

10 Si la reacción se efectúa solo después de la reacción con formaldehído, entran en aplicación igualmente las bases arriba mencionadas.

15 Después de la aplicación electroforética de la resina, que se describe más detalladamente en el ejemplo 1, se calienta la película depositada, a temperaturas de 120 a 200°C.

Para la explicación más detallada del invento sirven los ejemplos siguientes, haciendo referencia las indicaciones numéricas a partes de peso.

Ejemplo 1

20 70 partes de butanol

8 partes de ácido acrílico

15 partes de acrilamida

25 partes de estirolo

25 partes de butilester de ácido acrílico

25 partes de etilester de ácido acrílico

1 parte de butilperóxido di-terciario

25 5 partes de dodecilmercaptano terciario.



22

6.

1

Se disuelve la acrilamida en el butanol y se agregan los restantes participantes de la reacción. Después de anteponer una parte de la mezcla se pone en marcha la polimerización por calentamiento y al alcanzar la temperatura de reflujo se añade el resto de la mezcla en el espacio de tiempo de 2 - 3 horas. Se controla la perfección de la polimerización a través del contenido de cuerpos sólidos, en lo que eventualmente tiene que añadirse posteriormente todavía acelerador.

5

10

Después de la terminación de la polimerización se añade a la solución viscosa clara, 12,7 partes de paraformaldehído y se mantiene la mezcla de reacción a temperatura de reflujo hasta que ya no se separa agua (aproximadamente 2 - 3 horas). Por aplicación de vacío se extrae una parte del butanol y se concentra la solución lo más ampliamente posible. Después de neutralización con dimetiletanolamina la resina es soluble en agua.

15

20

Para la utilización de esta resina de bajo valor molecular según el procedimiento electroforético, se pigmenta con Ti O<sub>2</sub>, se diluye con agua aproximadamente a 10% y el objeto a lacuar se sumerge, conectado como ánodo. Después de la aplicación de una tensión de 100 - 150 voltios se deposita la resina en el tiempo más breve uniformemente como película densa de aproximadamente 25 my. Se lava con agua y se endurece la película a 160°C. El revestimiento queda blanco, puro, duro, brillante, elástico y de superficie lisa.

25

Si la laca pigmentada se aplica por inmersión o rociado, después de calcinar se obtienen también revestimientos lisos y brillantes que, sin embargo, frente a las películas deposita-



1

das electroforéticamente muestran elasticidad esencialmente peor.

Ejemplo 2

70 partes de butanol

8 partes de ácido acrílico

5

15 partes de acrilamida

25 partes de estírol

25 partes de butilester de ácido acrílico

27 partes de etilester de ácido acrílico

1 parte de peróxido de butilo di-terciario

10

1 parte de dodecilmercaptano terciario.

Se polimeriza este producto igual que el producto del ejemplo 1 y se efectúa también la reacción con paraformaldehído y la neutralización de igual manera.

15

En la deposición electroforética de esta resina de alto valor molecular, análogamente al ejemplo 1 y con subsiguiente endurecimiento a 160°C se obtienen revestimientos mates, arrugados, cuyas propiedades mecánicas corresponden a las de los revestimientos de la resina de bajo valor molecular del ejemplo 1.

20

Si la laca pigmentada se aplica por inmersión o rociado, se obtienen revestimientos elásticos, brillantes con su superficie lisa.

25

N O T A.-

=====

La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones:



1

1.- Procedimiento para la utilización de sales de aminas diluibles con agua de copolimerizados reaccionados con formaldehído de acrilamida y/o metacrilamida y por lo menos otros dos monómeros etilénicamente insaturados, de los que uno de ellos es un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, como revestimientos electroforéticamente depositables, caracterizado porque los polimerizados empleados, muestran pesos moleculares como los que se establecen mediante la adición de 2,0 - 6,0% de dodecilmercaptano terciario como regulador en la polimerización.

5

10

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los revestimientos depositados electroforéticamente se calcinan a temperaturas de 120 - 200°C.

15

3.- Procedimiento para la utilización de sales de aminas diluibles con agua de copolimerizados reaccionados con formaldehídos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

Consta esta memoria de ocho hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

20

Madrid, a 22 NOV. 1966  
CARLOS ROEP  
*[Handwritten signature]*

25