

Span. 3209



338931

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR SOLUCIONES DE LACA",
a favor de la firma alemana HENKEL & CIE. GMBH., resi-
dente en 4000 DÜSSELDORF-HOLTHAUSEN (Alemania), Henkelsstra-
sse, 67.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA "

Este invento se refiere a un procedimiento para
preparar soluciones de laca diluibles en agua, por hidró-
lisis parcial de copolimerizados a base de ésteres acríli-
cos y monómeros polimerizables portadores de grupos hidroxí-
licos, así como eventualmente otros monómeros difíciles de
5. saponificar o no saponificables.

Tales soluciones de laca diluibles en agua se ba-



338931

- san en un adhesivo que contiene, reunidos en una molécula de polímero, los dos grupos activos necesarios para la reticulación ulterior durante la operación de cocción. Dado que no requieren ningún componente de reticulación adicional, son especialmente aptas para el revestimiento electroforético. Por otra parte, también el número y la naturaleza de los grupos de éster que permanecen invariables tienen influencia capital sobre la calidad de las películas de laca que se obtienen. Pero todo esto exige
5. que la composición del polimerizado se pueda graduar bien tanto respecto a los grupos activos como a los grupos de éster que quedan. Asimismo, para preparar una solución de barniz o laca exenta de turbiedades y que no ocasione molestias olfativas es necesario que se puedan eliminar sin dificultades los materiales de partida monoméricos que no
10. hayan reaccionado y los demás productos secundarios perturbadores.
- 15.

- Soluciones de laca diluibles en agua a base de copolimerizados hechos de alcohol alílico, un ácido carboxílico alfa,beta-insaturado y un monómero de vinilo, los cuales se utilizan en forma de sus sales, se conocen ya por la patente japonesa 1540/64. Para prepararlas, se copolimerizan dichos monómeros (como, por ejemplo, alcohol alílico, ácido acrílico y éster acrílico) y a continuación, después
20. de eliminar los monómeros que no han reaccionado, se neutraliza. En este tipo de preparación, la purificación de los copolímeros obtenidos presenta considerables dificultades y sólo puede llevarse a cabo con alteraciones estruc-
- 25.



338931

- turales, que se manifiestan sobre todo en un empeoramiento de la estabilidad en el almacenamiento y en la merma de la reactividad. Si se procede a una purificación conservadora según los métodos técnicos corrientes, intentando evitar
5. en gran partes reticulaciones del copolímero, no se consigue material suficientemente puro, Los pequeños residuos de alcohol alílico intrapolimerizado resultan insoportables a causa del olor pungente y penetrante, y los residuos de ésteres monómeros no reaccionados de ácido acrílico
10. o metacrílico, con alcoholes superiores especialmente, conducen a turbiedades indeseables de las soluciones de laca acuosas. La purificación de estos copolimerizados sumamente reactivos no es posible en absoluto, aún resignándose a cierta impurificación por monómeros y disolventes, pues el
15. ataque térmico y mecánico necesario para la purificación produce reticulaciones aún en las condiciones más conservadoras.

- El invento se plantea el tema de preparar
20. soluciones de laca que contienen copolimerizados provistos de grupos hidroxílicos y carboxílicos, diluibles en agua, exentas de monómeros y estables en almacenamiento, en las que se conserva plenamente la reactividad de adhesivo que es necesaria para la operación de cochura.

25. Este tema se resuelve, conforme al invento, saponificando en solución acuosa copolimerizados dotados de un índice de hidroxilos de 50 a 300, a base de ésteres acrílicos y monómeros polimerizables portadores de grupos



338931

5. hidroxílicos, y eventualmente otros monómeros no saponificables o de difícil saponificación, después de separación de los compuestos de partida monómeros, efectuando la saponificación por medio de una cantidad previamente depositada de amoníaco y/o de aminas o alcanolaminas inferiores que sea suficiente para obtener un índice de carboxilos que resulte equivalente al índice de hidroxilos o esté por encima o por debajo de éste en un 60 % a lo sumo.

10. Los polimerizados mixtos carentes de grupos carboxílicos que sirven de material de partida para el procedimiento de este invento, a base de ésteres acrílicos y de monómeros portadores de grupos hidroxílicos, así como eventualmente otros monómeros no saponificables o de difícil saponificación, pueden librarse de monómeros no reaccionados y de disolventes sin dificultades y sin sufrir ninguna alteración estructural porque en calidad de grupo reaccionable contienen únicamente el grupo hidroxílico. Por ejemplo, se pueden eliminar por completo del copolimerizado carente de grupos carboxílicos los monómeros y los disolventes en un evaporador de capa delgada, en vacío, y se obtiene un producto absolutamente inodoro, el cual da, después de la saponificación, una solución acuosa perfectamente límpida.
- 15.
- 20.

25. Para la preparación de tales copolimerizados carentes de grupos carboxílicos son aptos, por ejemplo:
- en calidad de monómeros polimerizables provistos de grupos hidroxílicos,



338931

5. el alcohol alílico,
el alcohol metálico,
el metil-vinil-carbinol,
el alil-carbinol,
el alcohol crofílico,
el isopropenil-carbinol,
el alcohol beta-alil-etílico y
el dimetilalil-carbinol;
- en calidad de monómeros saponificables dadores de
10. grupos de éster,
el acrilato de metilo,
el acrilato de etilo,
el acrilato de isopropilo,
el acrilato de butilo y
15. el acrilato de 2-etilhexilo;
- y en calidad de compuestos no saponificables o de
difícil saponificación que proporcionan porciones poliméri-
cas,
20. el metacrilato de metilo,
el metacrilato de etilo,
el metacrilato de butilo,
el metacrilato de 2-etil-hexilo,
el metacrilato de octilo,
el metacrilato de dodecilo,
25. el metacrilato de octadecilo,
el estireno,
el acrilonitrilo,



ABR. 1967

338931

el éter isobutilvinílico,
el butadieno y
el cloruro de vinilo.

Particularmente aptos son: de los monómeros

5. provistos de grupos hidroxílicos, el alcohol alílico; de los monómeros saponificables dadores de grupos de éster, el acrilato de butilo; y de los compuestos no saponificables o de difícil saponificación que proporcionan porciones poliméricas, los ésteres de ácido metacrílico.
10. La saponificación parcial del copolimerizado carente de grupos carboxílicos, depurado de monómeros y de disolventes, puede llevarse a cabo por simple ebullición con una solución acuosa de amoníaco o de aminas o alcanolaminas inferiores, en el refrigerador de reflujo. El grado
15. de hidrólisis puede graduarse dando fin a la reacción al alcanzarse el índice de acidez deseado o bien depositando previamente sólo la cantidad de amina calculada para el grado de hidrólisis que se pretenda. En condiciones normales de almacenamiento la saponificación prácticamente ya
20. no progresa más, de modo que no pueden producirse posteriormente alteraciones de ninguna clase en la solución de laca. Con los copolimerizados que contienen grupos de éster de ácido metacrílico junto a grupos de éster de ácido acrílico sólo se saponifican, en las condiciones de saponificación que se han indicado, los grupos de éster de ácido acrílico del copolimerizado. Por lo tanto, se ofrece
25. otra posibilidad de regulación del grado de hidrólisis me-



338931

5: diante la variación de la relación del éster de ácido metacrílico al éster de ácido acrílico en la preparación de los polímeros de partida. Esta insaponificabilidad de los grupos de éster de ácido metacrílico del copolimerizado repercute también favorablemente en otro aspecto, ya que así es posible influir de manera sencilla en la proporción de grupos de éster de ácido acrílico respecto a los grupos de éster de ácido metacrílico en el cuerpo de la laca diluible en agua. Esto tiene particular interés por lo que

10. atañe a las propiedades de la película, pues los grupos de éster de ácido metacrílico y los de éster de ácido acrílico se complementan bien para la resistencia al amarilleo y para la flexibilidad.

15. Para la reacción de saponificación pueden emplearse, además del amoníaco, aminas inferiores, como por ejemplo metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, propilamina, butilamina, dibutilaminas, diisobutilamina y morfolina; y asimismo alcanoleminas inferiores, como monoetanolamina, dietanolamina y trietanola-

20. mina.

25. Los ejemplos que se exponen a continuación sirven para aclarar todavía más el invento, La preparación de los copolimerizados carentes de grupos carboxílicos que sirven de material de partida para la reacción de saponificación se efectuó según la patente norteamericana 2 817 651. Para ello se calentaron a 150° durante una hora, en autoclave y con exclusión del oxígeno, mezclas de los



338931

- monómeros polimerizables, como por ejemplo alcohol alílico, acrilato de butilo y eventualmente metacrilato de 2-etilhexilo, en las proporciones deseadas, mezclas a las que se había añadido todavía 1 % de peróxido de dibutilo terciario con catalizador de la polimerización. Luego se liberó el producto de reacción obtenido, en un evaporador de capa delgada y en vacío, de los monómeros no reaccionados y en esta forma purificada se le pudo pasar a la saponificación parcial.
- 5.
- 10.

E J E M P L O 1

15. En un matraz provisto de refrigerador de reflujo, agitador y termómetro se calentaron en ebullición 500 g de un copolimerizado compuesto de 700 partes en peso de alcohol alílico y 500 partes en peso de acrilato de butilo, con un índice de hidroxilos de 203 y un índice de saponificación de 320, junto con 500 g de agua y 185 g de trietilamina. La cantidad introducida de amina era la suficiente para obtener un índice de carboxilos más o menos equivalente al índice de hidroxilos. De la mezcla, al principio heterogénea, se originó al cabo de 3 horas de ebullición una solución acuosa límpida. Después de 5 horas de ebullición se apartó el baño calefactor y la solución obtenida se diluyó con agua hasta viscosidad de inmersión. En esta solución de laca se sumergieron chapas de hierro
- 20.
- 25.



338931

fosfatadas, con objeto de preparar un recubrimiento. Las chapas recubiertas se sometieron luego a cochura durante 1/2 hora, a 170° C. Las películas completamente transparentes que se obtuvieron presentaban muy buena adhesión y una dureza al péndulo, según König, de 155 segundos. También la elasticidad de las películas resultó plenamente satisfactoria, pues una prueba de ahondamiento según Erichsen no permitió advertir ningún deterioro de la película aún con 7 mm de ahondamiento.

5.

E J E M P L O 2

500 g del copolimerizado mencionado en el Ejemplo 1, a base de alcohol alílico y acrilato de butilo, se calentaron en ebullición, en el refrigerador de reflujo, con 500 g de agua y 284 g de trietilamina, cantidad de amina que es suficiente para la saponificación de todos los grupos de éster. En intervalos de tiempo determinados se tomaron muestras de la solución, para demostrar, con las películas preparadas a base de estas muestras, las dependencias entre las propiedades de formación de película y el grado de hidrólisis del polimerizado.

15.

Las películas se hicieron a partir de las diversas muestras citándose al Ejemplo 1 y ninguna de ellas mostró deterioro alguno aún con un ahondamiento Erichsen de 7 mm. La dependencia de la dureza de la película respecto al grado de hidrólisis puede verse en esta tabla:

20.

25.

338931



BR. 1967

	Tiempo de saponificación (en horas)	Dureza al péndulo, según König (en segundos)
	4	105
5.	5	113
	6	154
	7	158
	8	178
	11	164
10.	13	163

EJEMPLO 3

50 g cada vez del copolimerizado citado en el Ejemplo 1 se calentaron en ebullición en refrigerador de reflujo con 50 g de agua y cantidades diferentes de trietilamina, durante 8 horas. De las diferentes muestras se hicieron, tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, películas cuya dureza puede verse en esta tabla:

	Amina depositada previamente (en g)	Proporción de los grupos carboxílicos respecto a los grupos hidroxílicos, calculada a base de la cantidad de amina previa- mente depositada	Dureza, según König (en segundos)
	25,4	alrededor de 1,37	140
25.	22,4	alrededor de 1,21	151
	19,4	alrededor de 1,05	150
	16,4	alrededor de 0,88	160
	13,4	alrededor de 0,72	143
	10,4	alrededor de 0,55	135
	7,4	alrededor de 0,40	120

338931



E J E M P L O 4

Cuando, en un ensayo efectuado de la misma manera que en el Ejemplo 3, se reemplazó la cantidad de trietilamina en cada caso por una cantidad equimolar de trietanolamina, se obtuvieron con las diversas muestras películas que presentaron la dureza siguiente:

5.

10.

15.

20.

Amina depositada previamente (en g)	Proporción de los grupos carboxílicos respecto a los grupos hidroxílicos, calculada a base de la cantidad de amina previa- mente depositada.	Dureza, según König (en segundos)
42	alrededor de 1,53	113
38	alrededor de 1,37	115
34	alrededor de 1,21	115
30	alrededor de 1,05	114
26	alrededor de 0,88	92
22	alrededor de 0,72	65
18	alrededor de 0,55	69
14	alrededor de 0,40	64

E J E M P L O 5

25.

100 g de un copolimerizado compuesto de 525 partes en peso de alcohol alílico, 225 partes en peso de acrilato de butilo y 150 partes en peso de metacrilato de 2-etil-hexilo, que presentaba un índice de hidroxilos de



ABR. 1967

338931

- 167 y un índice de saponificación de 236, se calentaron en ebullición en el refrigerador de reflujo, durante 10 horas, con 100 g de agua y 30,0 g de trietilamina. La cantidad de amina introducida bastaba para obtener un índice de carboxilos más o menos equivalentes al índice de hidroxilos. De la solución límpida que se obtuvo se hicieron, después de ajustarla con agua a viscosidad de inmersión, recubrimientos que, al cabo de media hora de cochura a 180° C, dieron películas transparentes, firmemente adheridas y de buena elasticidad, con una dureza al péndulo, según König, de 96 segundos.

- El procedimiento que aquí se ha expuesto ofrece, respecto a las posibilidades de que se disponía hasta ahora para la preparación de soluciones de laca diluibles en agua, toda una serie de ventajas importantes. Según el invento es posible, partiendo de un copolimerizado puro, exactamente definido por sus índices en la composición, obtener por hidrólisis parcial regulada un producto determinable de antemano en sus propiedades. Al mismo tiempo pesa también otra ventaja, la de que se obtiene inmediatamente una solución de laca acuosa lista para el uso. La operación de disolución del polimerizado provisto de grupos hidroxílicos y carboxílicos por medio de una mezcla de amina y agua, que requería mucho tiempo y energía mecánica en los demás procedimientos, queda omitida. En el procedimiento aquí expuesto, el copolimerizado provisto de grupos hidroxílicos y carboxílicos, tendente con faci-

338931



5. lidad a la reticulación durante el proceso de saponificación, se produce por primera vez en la solución acuosa y los grupos carboxílicos son protegidos en seguida por la formación de sal con la amina. Dado que después de interrumpirse la reacción de saponificación la formación de sal queda concluída, las soluciones de laca resultan fundamentalmente más estables que las que se producían por neutralización de un polimerizado provisto de grupos hidroxílicos y carboxílicos insoluble en agua al principio.
10. En comparación con los procedimientos para preparar soluciones de laca diluibles en agua en los que los grupos carboxílicos se obtienen por esterificación parcial de grupos hidroxílicos con ácidos o anhídridos de ácido polibásicos, el procedimiento aquí expuesto ofrece,
15. aún sin contar los pasos de reacción adicionales que resultan innecesarios, la ventaja de que la conversión del producto de partida insoluble en agua en un adhesivo de laca reactivo soluble en agua puede efectuarse en solución acuosa, con lo cual se evitan alteraciones estructurales y
20. se ahorra la ulterior separación de disolventes orgánicos eventualmente necesarios.
25. Por otra parte, en el procedimiento aquí expuesto puede partirse de un copolimerizado con escaso índice de hidroxilos, pues todos los grupos hidroxílicos quedan disponibles para la posterior reticulación. Esto proporciona la ventaja de que en la preparación del polimerizado de partida según la patente norteamericana 2 817 651 puede



338931

emplearse poco alcohol alílico, lo que aumenta considerablemente el rendimiento.

- Por lo demás, el alcohol puesto en libertad en la saponificación, en particular el alcohol butílico
5. procedente del acrilato de butilo, se revela como un favorecedor de la disolución muy bien acogible en la solución de laca diluible en agua. Asegura que en las variaciones de concentración no se produzca ningún incremento o decremento brusco de la viscosidad y favorece la contextura en
 10. la formación de película durante el proceso de cochura.

= . =



338931

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la demanda de patente alemana nº H 59 037 IVd/39 c del 6 de Abril de 1966:

5. 1.- Procedimiento para preparar soluciones de laca que contienen copolimerizados provistos de grupos hidroxílicos y carboxílicos, exentas de monómeros, diluibles en agua y estables en el almacenamiento, que se caracteriza por saponificarse en solución acuosa copolimerizados
 10. dotados de un índice de hidroxilos de 50 a 300, a base de ésteres de ácido acrílico y monómeros polimerizables portadores de grupos hidroxílicos, y eventualmente otros monómeros no saponificables o de difícil saponificación, después de separación de los compuestos de partida monómeros,
 15. efectuando la saponificación por medio de una cantidad previamente depositada de amoníaco y/o de aminas o alcalaminas inferiores que sea suficiente para obtener un índice de carboxilos que resulte equivalente al índice de hidroxilos o esté por encima o por debajo de éste en un
 20. 60 % a lo sumo.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por saponificarse copolimerizados que en calidad de éster de ácido acrílico contienen acrilato de butilo.
25. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por saponificarse copolimerizados que en



338931

calidad de monómero portador de grupos hidroxílicos contienen alcohol alílico.

5. 4.-Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por saponificarse copolimerizados que en calidad de monómeros de difícil saponificación contienen éster de ácido metacrílico.

10. 5.-Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por saponificarse copolimerizados a base de alcohol alílico y acrilato de butilo.

- 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por saponificarse copolimerizados a base de alcohol alílico, acrilato de butilo y metacrilato de 2-etil-hexilo.

15. 7.- Procedimiento para preparar soluciones de laca.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

20.

Madrid, a 5 de Abril de 1967.

P. a. JAIME ISENA

Firmado: LUIS REY PADILLA