

339796

PATENTE DE INVENCION

MB/1599

=====



## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la producción de resinas poliacríticas".

- - - - -

*Solicitante* STYRENE CO-POLYMERS LIMITED, entidad inglesa, residente en Earl Road, Cheadle Hulme, Cheadle, Cheshire, Inglaterra.

- - - - -

Este invento se refiere a perfeccionamientos de resinas poliacríticas o relacionados con las mismas y tiene por objeto proporcionar compuestos de resinas sintéticas que contienen productos resinosos termoes-  
5. toestables que incorporen un copo-

339796

26



número de acrilamida N-sustituída.

- El invento se refiere de una forma más particular a la producción de copolímeros de acrilamida N-sustituída, especialmente aquéllos copolímeros particularmente apropiados para mezclarlos con muchas otras resinas y que pueden endurecerse solos o mezclados con dichas resinas, en particular resinas de epóxidos, sin necesidad de añadir catalizador ácido externo.
- 5.
10. En una patente anterior No. 826.652 se describía la producción de copolímeros de acrilamida en la que los grupos amidas reaccionan con un aldehído para proporcionar un grupo alquilolamida, cuyo grupo se eterifica después mediante su reacción con
15. un alcohol. En la Patente No. 840.325 se describe una modificación del procedimiento de la citada patente anterior según el cual se copolimeriza un ácido carboxílico etilénicamente insaturado con la acrilamida modificada y con un monómero etilénicamente insatu
20. rado, por lo menos, siendo la finalidad de la incorporación del ácido en la molécula del polímero el facilitar el endurecimiento del copolímero o la mezcla de dicho copolímero con una resina de epóxido sin emplear un agente ácido externo de degradación.
25. En nuestra solicitud británica pendiente No. 1058631 describimos otro procedimiento en el que la acrilamida se hace reaccionar con el aldehído y el alcohol en presencia del monómero o monómeros etilénicamente insaturados en condiciones tales
30. que inhiban cualquier copolimerización en la mezcla

339796



de la reacción hasta que haya terminado prácticamente la reacción entre la acrilamida y el aldehído después de lo cual se añade un ácido insaturado y se lleva a cabo la reacción con el alcohol y la reacción -

5. de copolimerización en presencia de un iniciador de polimerización y hemos descubierto que, adoptando el procedimiento de dicha solicitud pendiente se obtienen productos que al mezclarlos con resinas de epóxidos permanecen transparentes en la solución aún después de un almacenamiento prolongado.
- 10.

- El presente invento se basa en el descubrimiento de que podemos producir un copolímero de acrilamida N-sustituída que contenga un grupo ácido derivada de un compuesto libre de insaturación -
15. etilénica, haciendo así que dicho copolímero sea autoendurecible por sí solo o mezclado con otras resinas que comprendan una resina epoxídica sin añadir catalizadores de ácido.

- Según el presente invento, por consiguiente, se proporciona un procedimiento para la producción de resinas poliacrílicas que comprende el copolimerizar una acrilamida con un monómero, por lo menos, insaturado etilénicamente en presencia de un iniciador de polimerización, alquilolándose y eterificándose el grupo de amida de dicha acrilamida, antes
20. de la reacción de copolimerización, durante la reacción de copolimerización o después de esta reacción, llevándose a cabo la polimerización en presencia de un compuesto ácido que, si es orgánico, se halle libre
25. de insaturación etilénica, conteniendo su sustituyen
- 30.

339796



te que confiera al compuesto la propiedad gen  
te de traslado de cadena.

- En grupo ácido presente en el -  
agente de traslado de la cadena ácida será normalmen  
5. te un grupo carboxílico pero, si se desea, se pueden  
usar otros grupos ácidos, suponiendo que dichos gru-  
pos ácidos actúen de forma que catalicen la degrada-  
ción del copolímero de acrilamida. Debido a la for-  
ma de actuar de los agentes de traslado, el grupo -  
10. ácido introducido en el polímero se encontrará gene-  
ralmente en los extremos de la cadena del polímero.  
Los agentes de traslado de la cadena ácida preferidos  
son el ácido tioglicólico y el ácido mercapto-propió-  
nico.
15. La función de un agente de trasla-  
do de cadena es producir una viscosidad utilizable,  
por cuyo término se entiende normalmente una viscosi-  
dad tal que una pintura que incorpore la composición  
de la resina pueda aplicarse de cualquiera de los mo  
20. dos tradicionales en una concentración tal con un di  
solvente que haga posible la aplicación de una sola  
mano de pintura. Las viscosidades apropiadas son ge  
neralmente las comprendidas entre 5 y 50 poises con  
un contenido no volátil del 50% en solución en los -  
25. disolventes usados durante la reacción de copolimeri-  
zación y la cantidad de agente de traslado de la ca-  
dena ácida será normalmente la suficiente para conse-  
guir la viscosidad deseada aunque, si se desea, se -  
puede añadir una cantidad suplementaria de agente de  
30. traslado de la cadena no ácida con el fin de conse-

338796



guir el efecto completo deseado.

El grado deseable de acidez que se ha de incorporar en el copolímero habrá de ser normalmente del orden de un índice de acidez de 5 a 50, determinado según es costumbre. Si la cantidad de agente de traslado de la cadena ácida empleada no fuera suficiente para conseguir el grado deseado de acidez, sería entonces necesario incorporar una cantidad adicional de otro compuesto ácido en el polímero y este compuesto ácido podría ser el iniciador de la polimerización ácida, cuyo uso es el tema de nuestra solicitud pendiente No. 3382/66 y que puede usarse junto con un iniciador tradicional de polimerización libre de cualquier grupo que produzca un radical libre ácido. Se citan como ejemplos de estos iniciadores de tipo tradicional el peróxido de benzoylo, hidroperóxido de cumeno y peróxido de butilo terciario.

A pesar de que se pueden emplear los procedimientos de cualquiera de las patentes arriba mencionadas o nuestra solicitud copendiente, preferimos usar el procedimiento de nuestra solicitud británica pendiente No. 1058631 en cuyo procedimiento la reacción de alquilolación se realiza preferentemente en presencia del monómero insaturado etilénica y en presencia de un inhibidor de polimerización; cuando la operación se realiza de este modo se añade el iniciador al final de la reacción de alquilolación.

El procedimiento puede realizarse

339796



utilizando una variedad de monómeros y, por ejemplo, metacrilamida y otros derivados de sustitución alquílica de acrilamida y, como monómeros etilénicamente insaturados, los compuestos preferidos en el estireno,

5. no, acrilato de etilo, metacrilato de etilo y acrilato de butilo. Los disolventes empleados en la reacción de copolimerización son preferentemente el xileno, tolueno y preferiblemente se mezcla un alcohol inferior con el disolvente hidrocarburo.

10. El alcohol habría de elegirse de forma que sea el alcohol deseado para la reacción de esterificación. Los alcoholes preferidos con el butanol, isobutanol y ciclohexanol.

15. Entre los agentes adicionales de traslado de la cadena no ácida preferimos en particular el tiofenol, lauril mercáptan, terciario dodecil mercáptan, octil mercáptan, bencil mercáptan y nonil mercáptan.

20. A continuación se exponen algunos ejemplos para ilustrar la forma en que se puede llevar a la práctica el invento:

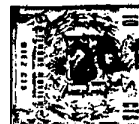
Ejemplo 1

Se emplea la lista siguiente de in

gredientes:

- |     |                             |          |
|-----|-----------------------------|----------|
| 25. | A. Estireño                 | 840 gms. |
|     | B. Acrilamida               | 152 gms. |
|     | C. Xileno                   | 520 gms. |
|     | D. Butanol                  | 520 gms. |
|     | E. Paraformaldehido         | 166 gms. |
| 30. | F. Acido tioglicólico (98%) | 28 gms.  |

339796



- G. Solución normal de hidróxido potásico 3 mls.
  - H. Hidroquinona 0,2 gms
  - I. "Epikote" 1001 112 gms.
  - J. Hidroperóxido de cumeno 40 mls. (solución en butanol al 50% en peso).
- 5.

El procedimiento en este ejemplo se realiza de la manera siguiente:

- Primero se carga en un reactor los
10. ingredientes A, C, D, E y G y se calienta la mezcla de los ingredientes a 60°C con el fin de producir una solución transparente. En este punto se añaden los ingredientes B y H y se calienta la mezcla a 90°C - para producir una solución transparente y después se
15. calienta la mezcla hasta el reflujo (118°C) durante una hora. Al final de este periodo, se añade el ingrediente F y después se añade el catalizador J por espacio de 1½ hora mientras se continúa calentando -
20. la mezcla a una temperatura alrededor de la de reflujo extrayendo el agua del reactor en forma de azeótropo.

- Después se añaden 5 ml de hidroperóxido de cumeno concentrado a la mezcla de la reacción por espacio de 2 horas después de lo cual
25. se mantiene la mezcla a la misma temperatura por espacio de 3 horas; las características de la mezcla de la reacción en esta etapa son de que tiene un contenido no volátil del 51% en peso y una viscosidad de 32 poises.

30. Entonces se deja enfriar la mez-

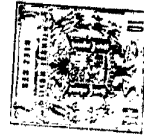
339796

cla a 90°C y se añade la resina epoxídica incorporándose uniformemente en la solución de la reacción para obtenerse un producto final que tiene un contenido no volátil del 57,6% en peso, una viscosidad -  
5. de 35 poises y un valor ácido de 9.

Entonces se elabora una pintura pigmentada añadiendo partes iguales en peso de óxido de titanio y se dispersa completamente la solución de resina y el óxido de titanio en un molino -  
10. de un solo rodillo. Se añaden 90 gramos más de resina en 200 gramos de la mezcla y la mezcla de ambos componentes se diluye entonces hasta conseguir una viscosidad de 0,8 poises con una mezcla 3:1 de xileno y butanol. Este esmalte se puede pulverizar satisfactoriamente sobre chapas de acero suave pulimentadas y desengrasadas y se endurece satisfactoriamente calentando a 175°C durante ½ hora. Al someter a prueba a la chapa una vez endurecida la pintura se obtienen los siguientes resultados:

20.	Punto de fallo de Erichsen	1,6 mm
	Dureza al rayado	pasa 3000 gms
	Prueba de impacto	falla a 3,3894 julios
	Adherencia	buena
25.	12,7 mm de pliegue	falla
	Dureza al lápiz	5 H
	Resistencia al disolvente	sobresaliente
	Resistencia a la pulverización de sal	sobresaliente
	Resistencia a productos alcalinos	sobresaliente
30.	Brillo	excelente

339790



Ejemplo II

Se empleó la lista siguiente de

ingredientes:

- |     |   |  |
|-----|---|--|
|     | A. Estireno                             | 870 gramos   |
| 5.  | B. Acrilamida                           | 152 gramos   |
|     | C. Xileno                               | 520 gramos   |
|     | D. Butanol                              | 520 gramos   |
|     | E. Paraformaldehido                     | 166 gramos   |
|     | F. Acido tiomálico                      | 23 gramos  |
| 10. | G. Solución normal de hidróxido pótasio | 3 mls  |
|     | H. Hidroquinona                         | 0,2 gms  |
|     | I. "Epikote" 1001                       | 112 gramos   |
|     | J. Hidropéroxido de cumeno              | 40 mls. (solu-<br>ción en butanol al 50% -<br>en peso) |

15. El procedimiento empleado fué igual al descrito en el Ejemplo I; la resina tenía un contenido no volátil del 59,7%, una viscosidad de 22 - poises y un índice de acidez de 10,3.

Ejemplo III

20. Se empleó la lista siguiente de ingredientes:
- |     |  |   |
|-----|--|---|
|     | A. Estireno                              | 840 gramos  |
|     | B. Acrilamida                            | 152 gramos  |
|     | C. Xileno                                | 520 gramos  |
|     | D. Butanol                               | 520 gramos  |
| 25. | E. Paraformaldehido                      | 166 gramos  |
|     | F. Acido tiosalicílico                   | 54,5 gramos   |
|     | G. Solución normal de hidróxido potásico | 3 mls   |
|     | H. Hidroquinona                          | 0,2 gms   |
|     | I. "Epikote" 1001                        | 112 gramos  |
| 30. | J. Hidroperóxido de cumeno               | 40 mls. (solu-<br>ción en butanol al 50% en<br>peso). |

339796



El procedimiento empleado fué -

igual al descrito en el Ejemplo I; la resina tenía un contenido no volátil del 56,0%, una viscosidad de 16 poises y un valor ácido de 12,5.

5. Ejemplo IV

Se empleó la lista siguiente de -

ingredientes:

- A. Estireno 860 gramos
- B. Acrilamida 152 gramos
- 10. C. Xileno 520 gramos
- D. Butanol 520 gramos
- E. Paraformaldehido 166 gramos
- F. Acido tioláctico 32,4 gramos
- G. Solución normal de hidróxido potásico 3 mls.
- 15. H. Hidroquinona 0,2 gms
- I. "Epikote" 1001 112 gramos
- J. Hidróxido de cumeno 40 mls. (solución en butanol al 50% en peso).

El procedimiento empleado fué -

20. igual al descrito en el Ejemplo I; la resina tenía un contenido no volátil del 56,2%, una viscosidad de 7 poises y un índice de acidez de 9,2.

Las propiedades de los productos de los Ejemplos II, III y IV fueron prácticamente iguales a las demostradas por el producto del Ejemplo I.

25. Ejemplo V

Se empleó la lista siguiente de -

ingredientes:

- 30. A. Estireno 232 gramos

339790



26 ABR 1944  
700 gramos

- B. Acrilato de etilo
  - C. Acrilamida
  - D. Shellsol AB
  - E. Butanol
  - 5. F. Paraformaldehido
  - G. Acido tioglicólico
  - H. Solución normal de hidróxido de potasio
  - I. Hidroquinona
  - 10. J. Hidroperóxido de cumeno
- 50 gramos  
 350 gramos  
 350 gramos  
 50 gramos  
 14 gramos  
 3 mls.  
 0,2 gms.  
 40 mls. (solución en butanol al 50% en peso)

Después de reaccionar de una forma prácticamente igual a la del Ejemplo I la resina tenía un contenido no volátil del 60,4%, una viscosidad de 20 poises y un índice de acidez de 12.

15. A esta resina se añadió un 5% de "Epikote" 1001 y se hizo una pintura pigmentada mezclando partes iguales de óxido de titanio y la solución de resina. Se dispersó totalmente el óxido de titanio en la solución de resina empleando un molino
20. de un solo rodillo y después se añadieron 90 gramos de solución de resina en 200 gramos de la mezcla. La mezcla resultante se diluyó hasta alcanzar una viscosidad de 0,8 poises con una mezcla 3:1 de Shellsol - AB y butanol. El esmalte se pudo rociar satisfactoriamente sobre chapas de acero suave desengrasadas y pulimentadas y se endureció satisfactoriamente calentándolas a 175°C por espacio de 1/2 hora. Entonces se sometieron las chapas a prueba y se obtuvieron los resultados siguientes:

30.

339796



	Punto de fallo de Erichsen	8 + mm
	Prueba de impacto	pasa 6,6988 julios
	Adherencia	excepcional
5.	Dureza al lápiz	H
	Resistencia al rayado	pasa de 3100gms
	12,7 mm de plegado	lo pasa
	Resistencia al disolvente	satisfactoria
	Resistencia a la pulverización - de sal	excelente
10.	Resistencia a productos alcalinos	sobresaliente
	Brillo	excelente

Ejemplo

Se empleó la lista siguiente de -

ingredientes:

15.	A. Estireno	382 gramos
	B. Acrilato de etilo	458 gramos
	C. Acrilamida	152 gramos
	D. Xileno	520 gramos
	E. Butanol	520 gramos
20.	F. Paraformaldehido	166 gramos
	G. Acido tioglicólico	28,2 gramos
	H. Solución normal de hidróxido potásico.	3 mls.
	I. "Epikote" 1001	112 gramos
25.	J. Hidroperóxido de cumeno	40 mls. (solución en butanol al 50% en peso).

Después de reaccionar del mismo modo que en el Ejemplo I, la resina tenía un contenido no volátil de 56,0%, una viscosidad de 13 poises y un valor de ácido de 12. Se prepararon esmaltes usando esta resina y se pulverizaron sobre paneles y endurecieron empleando la misma técnica descrita en el

339796<sup>339.496</sup>

Ejemplo I. Se obtuvieron los resultados siguientes:

	Punto de fallo de Erichson	7,0 mm
	Prueba de impacto	Pasa 3,3894 julios
	Adherencia	excelente
5.	Dureza al lápiz	3-4H
	12,7 mm de plegado	Pasa 6,35 mm
	Dureza al rayado	Pasa 3000 gramos
	Resistencia al disolvente	Muy buena
10.	Resistencia a la pulverización - de sal	excelente
	Resistencia a productos alcalinos	sobresaliente
	Brillo	excelente



La resina epoxídica a la que se ha hecho referencia bajo la marca registrada "Epikote" es una resina que se produce por la reacción de difenol con epicloridrina, siendo el difenol 2,2-bis(p-hidroxifenil)-propano. La caracterización de las resinas "Epikote" por el número 1001 es una indicación del peso molecular de la resina epoxídica.

Los monómeros etilénicamente insaturados copolimerizados con la acrilamida pueden ser cualquiera de los referidos en la citada patente británica No. 826.652 y el término alifático inferior - empleado con relación a los mono-aldehídos y alcoholes comprende los compuestos que no contiene más de ocho átomos de carbono en la molécula.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposi



339796

ciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE RESINAS POLIACRILICAS"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento para la producción de resinas poliacrílicas, caracterizado porque comprende el copolimerizar una acrilamida con otro monómero, por lo menos, insaturado etilénicamente en presencia de un iniciador de polimerización, alquilando el grupo amida de dicha acrilamida y eterificándose antes de la reacción de copolimerización, durante dicha reacción o después de esa reacción, llevándose a cabo la copolimerización en presencia de un compuesto ácido que, si es orgánico, se halle libre de insaturación etilénica, conteniendo un sustituyente que confiera al compuesto la propiedad de un agente de traslado de cadena.

2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorpora una cantidad suplementaria de un agente de traslado no ácido en la mezcla de la reacción.

25. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de agente de traslado de cadena ácida es tal que el valor ácido del copolímero es del orden de 5 a 50.

30. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado porque se incorpora una

13979633979

- 15 -



26 ABR. 1967

cantidad suplementaria de un compuesto ácido distinto al citado agente de traslado de cadena en la mezcla de la reacción.

5. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado porque el compuesto ácido suplementario es un iniciador de polimerización ácida que se halla libre de insaturación etilénica.

10. 6ª.- Procedimiento para la producción de resinas poliacrílicas; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

STYRENE CO-POLYMERS LIMITED,

26 ABR. 1967

J. GOMEZ MESTRE Y C<sup>DA</sup>  
p. p. Firmador: F. Hernández Ruiz