

344734



344734

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE DOW CHEMICAL COMPANY.

RESIDENCIA: 929 East Main Street, MIDLAND, Michigan - ESTADOS UNIDOS.

ENUNCIADO: "UN METODO PARA LA ESTABILIZACION DE COMPOSICIONES QUE COMPRENDEN UN POLIMERO QUE CONTIENE GRUPOS CARBOXILO Y UN AGENTE DE CURADO".

Prioridad: Patente n.º del

MJ/S.



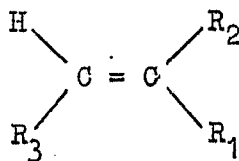
344734

1 Este invento se refiere a un método para la prepara-
ción de composiciones que contienen polímeros carboxilados
y un agente de curado y a las composiciones preparadas por
el mismo.

5 Los polímeros carboxilados son útiles en la produ-
cción de artículos duros y tenaces. En tales aplicaciones,
es práctica general preparar una composición que contiene
una solución del polímero en un disolvente orgánico, un
10 agente de curado y, si se desea, un catalizador para faci-
litar el curado. Este generalmente se realiza a temperatu-
ras elevadas. Las composiciones son particularmente útiles
para revestimientos pero son inestables durante los perio-
dos de tiempo normalmente encontrados en el envío y alma-
cenamiento.

15 Ahora se ha hallado que la estabilidad de las compo-
siciones que contienen un polímero carboxilado y un agente
de curado, es decir, de reticulación, puede aumentar mucho
calentando el polímero, preferiblemente antes de su formu-
lación, en presencia de un compuesto vinilidénico que reac-
20 ciona con la porción carboxílica del polímero. Esta reac-
ción puede realizarse a temperaturas relativamente suaves
con un mínimo de agitación y, por lo tanto, es fácilmente
adaptable a las operaciones comerciales.

25 El compuesto vinilidénico, o etilénicamente insatura-
do, más adecuado para uso en el presente invento es uno o
más compuestos de fórmula general:



30 donde R₃ es hidrógeno; R₂ es hidrógeno o alquilo; R₁ es al-

344734



1 coxilo, cicloalquilo, cicloalquenilo o un derivado alquili-
co. de los mismos; R_1 puede ser alquenilo o alquenilo inter-
no cuando R_2 es alquilo; y R_1 y R_3 juntos pueden formar un
anillo de furano o pirano cuando R_2 es hidrógeno.

5 Los términos cicloalquilo y cicloalquenilo se refie-
ren aquí a radicales que poseen de 5 a 6 átomos de carbono
en el anillo y los términos alquilo, alcoxilo y alquenilo
se refieren a radicales con no más de 5 átomos de carbono.
Por el término "alquenilo interno" se entienden aquellos
10 radicales que no contienen insaturaciones terminales. Son
ejemplos de compuestos vinilidénicos que pueden emplearse
de acuerdo con el presente invento, los siguientes: éter
etilvinílico, éter butilvinílico, éter isobutilvinílico,
isobutileno, di-isobutileno, limoneno, 2,3-dihidropirano
15 y 2,3-dihidrofurano.

Aunque el tratamiento de un polímero vinílico carbo-
xilado con un compuesto vinilidénico es muy eficaz para
aumentar la estabilidad de las composiciones de polímero y
agente de curado, no ejerce un efecto adverso, es decir,
20 no interfiere con el curado subsiguiente de la composición.
Entre los beneficios y ventajas adicionales proporcionados
por el presente invento se encuentra la provisión de compo-
siciones de menor viscosidad. Por lo tanto, pueden emplear-
se cantidades más pequeñas de disolventes polares, relati-
vamente caros, para la producción de formulaciones adapta-
das, por ejemplo, para el revestimiento por pulverización.
25 Por consiguiente, el invento permite la economía de mate-
riales y del tiempo requerido para eliminar el disolvente
durante las operaciones de curado.

30 Los polímeros que pueden emplearse, de acuerdo con el

344734



1 presente invento son polímeros vinilidénicos sólidos o re-
sinosos que contienen grupos carboxílicos o ácidos carboxí-
licos distribuidos a lo largo de las cadenas poliméricas.
De preferencia, el polímero es un copolímero de un monómero
5 etilénicamente insaturado con un monómero vinílico que con-
tiene un grupo carboxílico.

Los monómeros etilénicamente insaturados preferidos
son los de fórmula general



donde X y X' son átomos o radicales activantes tales como,
por ejemplo, átomos de hidrógeno, átomos de halógeno, ace-
tilo, carboxialquilo, alquilo, alquilo sustituido, radió-
15 les alicíclicos, alicíclicos sustituidos, aromáticos y aro-
máticos sustituidos en el núcleo. Son ilustrativos de tales
monómeros, por ejemplo, α -metilestireno, acetato de vinilo,
acrilatos de alquilo (C₁₋₈), metacrilatos de alquilo (C₁₋₄),
acrilonitrilo, vinilnaftaleno, estireno, alquilestirenos y
20 estirenos halogenados en los que de 2 a 5 átomos de hidró-
geno del núcleo han sido sustituidos por halógeno.

El monómero vinílico que contiene un grupo carboxíli-
co utilizado en la preparación de los copolímeros empleados
de preferencia en el presente invento, puede ser uno cual-
quiera o más entre los capaces de interpolimerizarse con
25 un monómero etilénicamente insaturado. Estos monómeros in-
cluyen los ácidos carboxílicos α, β -insaturados, como por
ejemplo, ácido acrílico o metacrílico; los ácidos dicarbo-
xílicos α, β -insaturados, como ácido maleico, fumárico, ci-
tracónico, glutacónico, itacónico o productos de sustitui-
30

344734 -A S



1 ción de los mismos, por ejemplo derivados halogenados, al-
quílicos y arílicos; y los monoésteres de los ácidos dicar-
boxílicos α,β -insaturados, tales como maleato ácido de eti-
5 lo, fumarato ácido de isobutilo y maleato ácido de iso-octi-
lo. La forma preferida del ingrediente polimérico en el in-
vento es el copolímero de estireno con maleato ácido de iso-
octilo.

De preferencia, el copolímero de un monómero etilénica-
mente insaturado y un monómero vinílico que contiene un
10 grupo carboxilo contiene una proporción molar minoritaria,
es decir de 1 a 50% en moles, preferiblemente de 5 a 25 % en
moles, del monómero vinílico carboxilado en forma química-
mente combinada y es esencialmente homogéneo. Tales copolí-
meros están prácticamente exentos de gel, son transparentes
15 y tienen una composición prácticamente uniforme en cada ca-
dena polimérica. En general, los mejores productos o revestimientos se obtienen cuando se emplean las composiciones
del invento en las que el polímero no posee más de 0,2 equi-
valentes de grupos carboxilo por cada 100 g de polímero.

20 En un método preferido de puesta en práctica del pre-
sente invento, se forma una solución del 50 % en peso, apro-
ximadamente, de un polímero carboxilado en un disolvente or-
gánico. Sobre esta solución se añade un compuesto vinilidé-
nico, como se ha descrito antes, de preferencia en cantidad
25 suficiente para proporcionar de 1 a 2 equivalentes en moles
por cada equivalente de grupos carboxilo del polímero. Se
añade una cantidad traza de catalizador ácido. Los mejores
resultados se obtienen con un catalizador ácido orgánico
cuando el reactivo es un éter vinílico y con un catalizador
30 ácido mineral en todos los demás casos. Esta mezcla se ca-

344734 -A



1 lienta después a unos 60°C durante un periodo de 6 horas
aproximadamente o hasta que prácticamente han desaparecido
los grupos ácido carboxílico, determinado por análisis in-
frarrojo. No obstante, la calefacción puede llevarse a cabo
5 a cualquier temperatura comprendida entre 50 y 150°C, va-
riando el tiempo requerido con la temperatura particular
empleada. A temperaturas del orden de 150°C es aconsejable
un periodo de tiempo de 30 minutos, por lo menos. A tempera-
10 turas del orden de 50°C es preferible emplear periodos de
tiempo de unas 6 horas o más. Sobre el producto resultante
se agrega un agente de curado y, si se desea, un cataliza-
dor. El agente de curado puede ser cualquier compuesto po-
lifuncional capaz de reticularse a través de los grupos car-
boxilo del polímero que quedan disponibles cuando las com-
15 posiciones se calientan a las temperaturas normalmente em-
pleadas para realizar el curado. No obstante, de preferen-
cia el agente de curado es un poliepóxido, por ejemplo la
resina epóxida D.E.R. 332 (Marca Registrada) o una resina
de amina alcoholada-formaldehído, por ejemplo melamina bu-
20 tilada-formaldehído o mezclas de estos reactivos. Cuando se
emplean un poliepóxido y una resina de amina alcoholada-for-
maldehído, esta última puede actuar como catalizador, como
co-reactivo o como catalizador y co-reactivo. Los cataliza-
dores adecuados que pueden emplearse para favorecer el pro-
25 ceso de curado son las aminas, como tri(butoximetil) melami-
na.

Se ha encontrado que los revestimientos a base de las
resinas aquí descritas son útiles en una amplia gama de
aplicaciones, por ejemplo, imprimaciones y capas de recubri-
30 miento sobre acero, revestimientos para aluminio en aplica-

344734



1 ciones al exterior y como revestimiento para madera.

5 A partir de las composiciones descritas, cocidas a temperaturas tan bajas como 100°C, se obtienen películas transparentes, duras y resistentes a los disolventes. No obstante, las mejores características de curado y de la película se obtienen cociendo a una temperatura de 175°C aproximadamente, durante 10 minutos por lo menos.

Los siguientes ejemplos ilustran con más detalle el invento.

10

EJEMPLO 1

15 Sobre 3 partes alícuotas de 37,5 g de una solución copolimérica constituida por 86,8 % en moles de estireno y 13,2 % en moles de maleato ácido de iso-octilo (50 % en peso de xileno; 0,022 equivalentes de carboxilo polimérico por cada 37,5 g de solución de resina) se añaden individualmente uno de los siguientes reactivos:

a) 3,2 g (0,044 equivalentes) de éter etilvinílico

b) 4,4 g (0,044 equivalentes) de éter n-butilvinílico

c) 4,4 g (0,044 equivalentes) de éter isobutilvinílico

20

Estas partes alícuotas se reducen con una mezcla de acetato de cellosolve y S.C. 150 (Marca Registrada para un alquilbenceno mixto, p.e. 200°C aproximadamente) a una viscosidad que permita una mezcla fácil pero superior a la viscosidad normal para pulverizaciones. Se añaden cantidades traza de ácido benzoico y las partes alícuotas se calientan a unos 60°C durante 48 horas.

25

30 Al cabo de este periodo las mezclas que han reaccionado se someten a análisis infrarrojo. Se extiende una delgada película de cada mezcla sobre prismas de NaCl y se calienta a 60°C durante 15 minutos para eliminar los disol-

344734



1 ventes. Todas las películas presentan un espectro similar
en la región del infrarrojo correspondiente al grupo carbonilo. Existe una débil absorción a $5,65\mu$ debida al anhídrido maleico polimérico y una intensa absorción a $5,80\mu$
5 correspondiente al grupo éster con un co do de intensidad moderada debida al carboxilo no esterificado. Esto indica que se ha producido una importante esterificación puesto que en esta región de absorción el polímero sin reaccionar presenta unos máximos correspondientes a los grupos éster y carboxilo claramente separados, de intensidad aproximadamente igual.
10

A continuación las mismas películas se calientan a unos 175°C durante 30 minutos y de nuevo se examinan por infrarrojo. Otra vez todas las películas dan un gráfico de absorción similar en la región correspondiente al carbonilo:
15 $5,45$ y $5,65\mu$ (anhídrido maleico) $5,80\mu$ (éster); y $5,88\mu$ (carboxilo). Las dos últimas bandas de absorción están claramente separadas y son de intensidad casi igual, semejándose al polímero sin reaccionar en este aspecto.

20 A continuación las mezclas anteriores se formulan de la siguiente forma: sobre cada una de ellas se añade resina epóxida D.E.R. 332 en la proporción de un grupo epoxi por cada grupo carboxilo polimérico y tri(butoximetil)melamina (catalizador y co-reactivo) en la proporción de un
25 equivalente butoxi por cada grupo carboxilo polimérico. También se añade TiO_2 , rutilo, en una cantidad igual al peso de los vehículos sólidos no volátiles. Después las formulaciones se muelen durante toda la noche.

30 Para comparar las propiedades relativas de curado de las tres mezclas frente a un control sin grupos carbonilo



344734

1 bloqueados, las cuatro formulaciones se vierten sobre pane-
les de ensayo de acero bonderizado y se cuecen a 175°C du-
rante 30 minutos. Inmediatamente después de enfriar a la
5 temperatura ambiente, se frota vigorosamente una superficie
de cada panel con una servilleta de celulosa empapada en
xileno. Después de 50 pasadas, todos los paneles parecen
iguales con respecto al desprendimiento de la película: so-
lamente una cantidad muy pequeña de revestimiento puede ser
quitada por frotamiento en este ensayo.

10 Las cuatro formulaciones anteriores se introducen des-
pués en frascos fuertemente tapados y se envejecen a 60°C.
Estos frascos se sacuden a mano diariamente durante un cor-
to periodo y se observan hasta que una mezcla dada espesa
hasta un punto que se considera situado más allá de la for-
15 ma cuya viscosidad puede reducirse y que pueda pulverizar-
se. En cada uno de los casos este espesamiento va seguido
pronto de gelificación.

A continuación se dan las duraciones en almacenamien-
to a 60°C:

| | | |
|----|-----------------------------------------------|-----------|
| 20 | Control | 33 días |
| | Formulación tratada con éter etil-vinílico | 99 días |
| | Formulación tratada con éter n-butilvinílico | >116 días |
| | Formulación tratada con éter isobutilvinílico | >116 días |

EJEMPLO 2

25 Sobre 3 partes alícuotas de 30,0 g de una solución co-
polimérica constituida por acrilato de n-butilo/metacrilato
de metilo/ácido acrílico, 50/40/10 % en peso (52 % en peso
en 80 % de xileno y 20 % de butanol; 0,022 equivalentes de
carboxilo polimérico por cada 30,0 g de solución de resina)
30 se añaden individualmente uno de los siguientes reactivos:



344734

1 a) 3,2 g (0,044 equivalentes) de éter etilvinílico
b) 4,4 g (0,044 equivalentes) de éter n-butilvinílico
c) 4,4 g (0,044 equivalentes) de éter isobutilvinílico
5 Sobre cada muestra se añaden cantidades traza de ácido benzoico y las parte alícuotas se calientan a 60°C durante 48 horas.

Al cabo de este periodo, se formulan con resina epóxida D.E.R. 332 en la proporción de un equivalente de grupo epoxi por cada grupo carboxilo; tri(butoximetil)melamina en la proporción de un equivalente butoxi por cada grupo carboxilo; y TiO₂, rutilo, en una cantidad igual al peso de los sólidos resinosos no volátiles. Las formulaciones se muelen durante toda la noche y después se vierten sobre paneles de ensayo de acero bonderizado y se someten a los ensayos de 50 frotamientos con servilletas de celulosa empapadas en xileno como en el Ejemplo.1. Las tres mezclas y una de control presentan un grado de curado igual en este ensayo. Las cuatro mezclas anteriores se introducen después en frascos fuertemente tapados y se dejan en reposo a 60°C para determinar su duración en almacenamiento. Se sacuden diariamente y se observan hasta que aparece un espesamiento marcado. A continuación se dan las duraciones en almacenamiento a 60°C:

| | | |
|----|-----------------------------------------------|--------|
| 25 | Control | 3 días |
| | Formulación tratada con éter n-butilvinílico | 6 días |
| | Formulación tratada con éter etilvinílico | 7 días |
| | Formulación tratada con éter isobutilvinílico | 8 días |

EJEMPLO 3

30 Sobre 3 partes alícuotas de 37,5 g de una solución copolimérica de 86,8 % en moles de estireno y 13,2 % en moles



344734

1 de maleato ácido de iso-octilo (la misma solución de resina utilizada en el Ejemplo 1) se añaden los siguientes reactivos:

- 5 a) 2,6 g (0,044 equivalentes) de isobutileno
- b) 5,2 g (0,044 equivalentes) de di-isobutileno
- c) 3,7 g (0,044 equivalentes) de dihidropirano
- d) 6,0 g (0,044 equivalentes) de limoneno

10 Estas partes alícuotas se reducen a una viscosidad más adecuada mediante adición de una mezcla de acetato de cellosolve y S.C. 150. (Marca Registrada). Se añade como catalizador cantidades traza de ácido sulfúrico concentrado a cada una de las mezclas citadas y se calientan a 60°C durante 48 horas.

15 El análisis infrarrojo de películas transparentes y delgadas de cada una de las mezclas anteriores da resultados similares a los descritos en el Ejemplo 1 en el caso del di-isobutileno y limoneno. En el caso del isobutileno y dihidropirano, el material tratado, después de calentado, presenta un marcado aumento en la absorción en infrarrojo correspondiente al anhídrido con disminución simultánea del intenso pico correspondiente al éster y del C=O del ácido.

20 Las mezclas anteriores y otra de control se formulan y muelen con resina epóxida D.E.R. 332, tri(butoximetil)melamina y TiO_2 , rutilo, como en el Ejemplo 1. Las películas coladas sobre paneles de acero bonderizado y cocidas a 175°C durante 30 minutos dan unos resultados en el ensayo de 50 frotamientos con servilletas de celulosa mojadas en xileno que indican un grado de curado igual al del control.

30 Los ensayos de duración del almacenamiento a 60°C se

344734



1 realizan de forma análoga a la del Ejemplo 1, obteniéndose los siguientes resultados:

| | | |
|---|----------------------------------------|----------|
| | Control | 27 días |
| | Formulación tratada con isobutileno | >64 días |
| 5 | Formulación tratada con dihidropirano | 38 días |
| | Formulación tratada con limoneno | 45 días |
| | Formulación tratada con di-isobutileno | >66 días |

10 Las películas obtenidas a partir de las composiciones estabilizadas del presente invento están menos sujetas a pandeos y goteo del disolvente que las obtenidas a partir de composiciones no estabilizadas.

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

15

20

25

30

344734.A



1

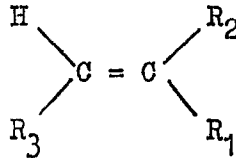
- REIVINDICACIONES -

5

1. Un método para la estabilización de composiciones que comprenden un polímero que contiene grupos carboxilo y un agente de curado, cuyo método consiste en calentar el polímero en presencia de un compuesto vinilidénico que reacciona con la porción de ácido carboxílico del mismo, hasta que se produce un grado importante de esterificación.

10

2. Un método según la Reivindicación 1, en el que el compuesto vinilidénico es de fórmula



15

donde R₃ es hidrógeno; R₂ es hidrógeno o alquilo; R₁ es cicloalquilo o cicloalquenilo de 5 o 6 átomos de carbono en el anillo y derivados alquílicos de los mismos o alcóxilo; o donde R₁ es alquilo o alquenilo interno cuando R₂ es alquilo; o donde R₁ junto con R₃ forma un anillo de furano o de pirano cuando R₂ es hidrógeno; no conteniendo los radicales alquilo, alquenilo y alcóxilo más de 5 átomos de carbono cada uno.

20

3. Un método según la Reivindicación 2, en el que el compuesto vinilidénico es éter etilvinílico, éter butilvinílico, éter isobutilvinílico, isobutileno, di-isobutileno, limoneno, 2,3-dihidropirano o 2,3-dihidrofurano.

25

4. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, en el que el polímero que contiene grupos carboxilo es un copolímero de un monómero etilénicamente insaturado en una proporción en moles mayoritaria con un monómero vinílico que contiene grupos carboxilo en una proporción en moles minoritaria.

30

344734



- 1 5. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, en el que el polímero que contiene el grupo carboxilo no contiene más de 0,2 equivalentes de grupos carboxilo por cada 100 g de polímero.
- 5 6. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, en el que el compuesto vinilidénico se emplea en proporciones comprendidas entre 1 y 2 equivalentes en moles por cada equivalente de grupos carboxilo del polímero.
- 10 7. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 6, en el que la calefacción se realiza a una temperatura comprendida entre 50°C y 150°C.
8. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7, en el que el agente de curado es un poliepóxido.
- 15 9. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 8, en el que el polímero que contiene los grupos carboxilo contiene estireno en forma químicamente combinada.
10. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 9, en el que el polímero que contiene grupos carboxilo contiene maleato ácido de iso-octilo en forma químicamente combinada.
- 20 11. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 10, en el que el polímero que contiene grupos carboxilo es un copolímero de ácido acrílico y uno o más miembros seleccionados entre el grupo formado por acrilatos de alquilo, conteniendo dicho alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, y metacrilatos de alquilo, conteniendo dicho alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.
- 25 12. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 11, en el que el polímero que contiene grupos carboxilo
- 30



1 xilo es un copolímero de aproximadamente 50 % en peso de
acrilato de n-butilo, 40 % en peso de metacrilato de metilo
y 10 % en peso de ácido acrílico.

5 13. Se reivindica por último, como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
"UN METODO PARA LA ESTABILIZACION DE COMPOSICIONES QUE COM-
PRENDEN UN POLIMERO QUE CONTIENE GRUPOS CARBOXILO Y UN AGEN
TE DE CURADO".

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria que consta de quince páginas mecanografía-
das.

Madrid, 4 Septiembre de 1.967.

BERNARDO UNGRIA

p.p.

15

20

25

30