

363381

-7-



C O 8 F 19/00 , 27/00

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 PREPARACION DE COPOLIMERIZADOS TERMO-
ENDURECIBLES *

PRIORIDAD: Solicitud patente austriaca A 1187/68 del día 8 de Febrero de 1968.

INVENTORES:

D. Harald Rauch-Pantigan, y D. Lászlo Tulács;
ambos de nacionalidad austriaca.

POOR
QUALITY



1 El invento se refiere a un procedimiento para la pre-
paración de copolimerizados termocenduracibles, que se caracte-
riza por copolimerización de acrilamida y/o metacrilamida con
monómeros conteniendo grupos oxi de anhídrido de ácido maléico
5 y alcoholes polivalentes y por lo menos otro compuesto copoli-
merizable, por subsiguiente condensación con formaldehido y al-
coholes y eventualmente neutralización del copolimerizado con
bases.

10 Según una propuesta, no perteneciente al estado de la
técnica, pueden prepararse copolimerizados de ésteres contien-
do grupos hidroxilo del ácido maléico con otros monómeros y en-
durecer al calor estos copolimerizados por adición de resinas
actuantes para formar redes, como resinas de urea, resinas de
15 melamina, resinas de benzoguanamina, resinas modificadas de
acrilamida o resinas modificadas de ureuro de ácido maléico.

En comparación con estos sistemas de componentes múl-
tiples los sistemas de un componente según el invento tienen la
ventaja de principio de que se suprime la preparación de dos di-
ferentes resinas y una subsiguiente mezcla.

20 Además, en los sistemas de componentes múltiples en
el caso de deposición de duración más prolongada según el proce-
dimiento de Elektrocoat pueden manifestarse defectos en la cons-
titución de la película, que probablemente se deben a la di-
ferente velocidad de deposición de los componentes.

25 Según una propuesta perteneciente al estado de la téc-
nica es conocido preparar lacas para estufar a partir de copo-
limerizados de ésteres de la N-metilolacrilamida respectivamente
N-metilol-metacrilamida con alcoholes monovalentes, monocésteres

27 FEB.



- 2 -

1 del ácido acrílico, respectivamente metacrílico con alcoholes
polivalentes y otros monómeros. Estos copolimerizados se carac-
terizan por buenas propiedades en la técnica de las lacas. En
5 estos copolimerizados existen, como compuestos conteniendo gru-
pos de hidroxilo, monoésteres del ácido acrílico o metacrílico
con alcoholes polivalentes. En la preparación de estos monóme-
ros se forman en cierta medida también compuestos de divinilo,
que conducen a polimerizados enlazados en red y por ello tie-
nen que eliminarse por cuidadosa purificación antes de la poli-
10 merización.

Por lo tanto, se tiende a preparar correspondientes
sistemas de monocomponentes con valiosas propiedades técnicas,
que se componen de copolimerizados de éteres de la N-metilola-
crilamida, respectivamente N-metilolmetacrilamida con alcoho-
15 les monovalentes, monómeros conteniendo grupos de hidroxilo y
otros compuestos polimerizables, debiéndose utilizar, como mo-
nómeros conteniendo grupos de hidroxilo, aquellos que se carac-
terizan por preparación especialmente sencilla y que pueden -
utilizarse sin ulterior purificación. Los éteres de la N-meti-
20 lolacrilamida respectivamente N-metilolmetacrilamida con alco-
holes monovalentes o bien se copolimerizan como tales o se ob-
tiene por reacción análoga a la polimerización de copolimeriza-
dos conteniendo acrilamida o metacrilamida.

Ahora se ha encontrado que, para resolver este pro-
25 blema, pueden utilizarse como monómeros conteniendo grupos de
hidroxilo, los productos de reacción descritos en la solicitud
de patente española Nº 358.808 de anhídrido de ácido maléico
con alcoholes polivalentes.

30

7 FEB 1959



- 3 -

1 Por la introducción de los productos de reacción de
anhídrido de ácido maléico con alcoholes polivalentes en el co-
polimerizado, se introducen además los grupos de ácido neces-
5 rios para la condensación de acrilamida y/o metacrilamida con
formaldehidos y alcohol, de modo que huelga la introducción -
adicional de ácidos vinílicos o la adición de catalizadores de
ácido. Al existir una cantidad correspondiente de grupos de car-
boxilo se consigue además hacer soluble en agua por neutraliza-
10 ción con una base, el copolimerizado, que en este caso contie-
ne preferentemente disolventes miscibles en agua. Las pinturas
preparadas a partir de tales copolimerizados son adecuadas, -
además de los usuales métodos de aplicación, muy especialmente
para la electroforesis.

15 Como bases para la formación de los jabones son ade-
cuadas, al lado de amoníaco, ante todo alquilaminas terciarias
y secundarias, como trimetilamina, trietilamina, dietilamina,
diisopropilamina, dibutilamina, morfolina, N-metilmorfolina y
piperidina, lo mismo que alcanolaminas, por ejemplo, diisopro-
panolamina, dimetiletanolamina etc.

20 Además pueden utilizarse para la neutralización, hi-
dróxidos de álcali y/o hidróxidos alcalino térreos y sales de
tales ácidos, cuya constante de disociación es menor que la
de los productos de condensación ácidos, en tanto formen con
25 estos últimos, productos solubles en agua, eventualmente en -
presencia de disolventes hidro-tolerantes. Son ejemplos para
sales adecuadas de tales ácidos débilmente disociados, los -
carbonatos de álcali, alcalicarbamatos, etc. Por la utiliza-
ción de tales formadores de sales se aumenta esencialmente la

30

POOR
QUALITY



1 conductibilidad del baño de electroforesis, sin que en ello -
descienda la resistencia de película del revestimiento. La con-
secuencia es una fuerza de dispersión mejorada (throwing power)
de los medios de trabazón según el invento, por lo que pueden
5 revestirse uniformemente también objetos contruidos complica-
damente sin electrodos auxiliares.

En la ejecución práctica se hace reaccionar 1 mol de
anhídrido de ácido maléico por lo menos con 0,9 mol de alcohol
polivalente, en presencia o ausencia de disolventes orgánicos
10 inertes a 60 - 120°C durante un periodo de 15 minutos hasta 3
horas. El producto crudo producido, sin ulterior purificación,
se copolimeriza con los restantes monómeros.

Deben mencionarse como ejemplos de los alcoholes, que
entran en reacción, etilenglicol, dietilenglicol, propilengli-
15 col, los diferentes butilenglicoles isómeros, glicerina, trime-
tilolpropano, pentaeritrita, etc.

En detalle contienen los copolimerizados según el in-
vento, endurecibles, conteniendo grupos de hidroxilo, los pro-
ductos de reacción del anhídrido de ácido maléico, con alcoho-
20 les polivalentes en una cantidad de 3- 40% de peso, preferen-
temente 5 - 25 por ciento de peso.

Los restantes comonómeros son acrilamida y/o meta-
acrilamida y eventualmente otros monómeros que se rigen según
25 las propiedades deseadas de los productos finales preparados
de los copolimerizados. Pueden emplearse estírol, estíroles -
sustituídos, ésteres de ácido acrílico y metacrílico, sus áci-
dos y nitrilos, así como derivados de ácido maléico y ácido -
fumárico.

30



1

Las condiciones aplicables en la polimerización de los productos de reacción de anhídrido de ácido maléico y alcoholes polivalentes con acrilamida y/o metacrilamida y eventualmente otros comonómeros, son conocidas para los técnicos en la materia.

5

10

El polimerizado se hace reaccionar con formaldehído, que puede emplearse como paraformaldehído o como solución de formaldehído alcohólica o acuosa, en solución alcohólica, en lo que el agua liberada en la reacción se separa continuamente por destilación. Se reconoce el final de esta reacción por el cese de la formación de agua. La cantidad de formaldehído se calcula de tal modo, que por mol de amida lleguen a entrar en acción 1 - 2,5 moles de formaldehído. Los alcoholes adecuados para la esterificación poseen preferentemente 1 - 6 átomos de carbono, entrando en consideración también glicolmonoésteres, como etilenglicolmonoetiléter.

15

20

La ulterior elaboración de los copolimerizados endurecibles se efectúa, de tal modo que los polimerizados presentes en emulsión o solución, respectivamente llevados a solución, como lacas claras o después de pigmentación, después de la aplicación sobre fondos sólidos por inmersión, pulverización, untado o inundación se endurecen de modo térmico y/o catalítico.

25

Las películas enlazadas en red muestran muy buen brillo, excelentes propiedades mecánicas y buena resistencia contra agentes químicos.

30

Los siguientes ejemplos explicarán el invento, sin limitarle. Todas las partes son partes de peso.



1

Ejemplo 1:

30 partes de anhídrido de ácido maléico se llenan -
con 20 partes de etilenglicol en un recipiente de reacción, que
está provisto de agitador, refrigerante de reflujo y termóme-
5 tro. El recipiente se calienta en un baño de aceite hasta 80°C
y esta temperatura se mantiene durante una hora. Después se -
agregan

5

10

- 300 partes de butanol
- 73 partes de acrilamida
- 210 partes de estírol
- 267 partes de butiléster de ácido acrílico
- 120 partes de xilol
- 6 partes de hidroperóxido de cumol
- 6 partes de dodecilmercaptano terciario

15

20

un tercio de la mezcla se llena en un recipiente de reacción
análogo y se calienta a temperatura de reflujo (110 - 120°C).
Después de alcanzar la temperatura de reflujo se agregan los
restantes 2/3 uniformemente durante 3 horas. Después de termi-
nada la adición se mantiene todavía durante 2 horas a reflujo.
Después, a intervalos de dos horas, se agregan tan frecuente-
mente tres partes de hidroperóxido de cumol, disuelto en 30
partes de butanol, hasta que se haya alcanzado por lo menos
95% de conversión.

25

30

La temperatura se hace descender a 90°C y se agregan
65 partes de paraformaldehído (al 91%). Se calienta de nuevo
a 110 - 115°C y se separa azeotrópicamente el agua de reacción
por destilación durante 3 - 5 horas. El polimerizado tiene un
número de ácido de 12 mg KOH/g y un contenido de cuerpo sólido



- 7 -

- 7 -

1 do de 56%. La viscosidad de una solución diluida con xilol a
50% importa 400'' 4 DIN 53 211.

5 Para la preparación de una laca se frota la resina
mezclándose con TiO_2 en la proporción de 1 : 1, se pulveriza
sobre placas de chapa y se estufa durante 30 minutos a 150°C.
La película es puramente blanca, altamente brillante, elástica
(profundidad de Erichsen 6.9 mm) y dura (268'' dureza de -
péndulo de Persoz).

10 Ejemplo 2:

31,2 partes de anhídrido de ácido maléico y 20,8 par-
tes de etilenglicol se hacen reaccionar análogamente al Ejem-
plo 1. Se mezcla el producto de reacción con

280 partes de butanol

15 60 partes de acrilamida

120 partes de etiléster de ácido acrílico

84 partes de butiléster de ácido acrílico

84 partes de estirolo

4 partes de butilperóxido di-terciario

20 20 partes de dodecilmercaptano terciario

La mezcla se polimeriza análogamente al Ejemplo 1,
a temperatura de reflujo (110 - 115°C). Para alcanzar por lo
menos 95% de conversión, sin embargo, en cada caso se agregan
posteriormente 2 partes de butilperóxido di-terciario, disuel-
tas en 20 partes de butanol.

30 Se enfría a 90°C y se añaden 50,8 partes de parafor-
maldehído (96%). Se calienta a 110 - 115°C y se destila sepa-
rando azeotrópicamente el agua de reacción durante 3 - 5 ho-
ras. Seguidamente el producto se condensa al vacío a 75%. El



1 polimerizado tiene un número de ácido de 29 mg KOH/g y un contenido de cuerpos sólidos de 75%. La viscosidad de una solución diluida con butanol a 55% importa 150" 4 DIN 53 211.

5 Para la electroforesis se frota la resina mezclando con TiO_2 en la proporción de 1 : 0,5. Después de neutralización con dimetiletanolamina hasta un valor de pH de 8 - 9 se diluye con agua destilada a 10% de cuerpos sólidos de resina. Por aplicación de una tensión continua, (40 voltios) se revis-
10 te un ánodo sumergido en el baño acuoso. La película depositada se estufa durante 30 minutos a 150°C y forma un revestimiento blanco, duro.

Ejemplo 3:

15 65,5 partes de anhídrido de ácido maléico se hacen reaccionar con 74,5 partes de dietilenglicol análogamente al Ejemplo 1, a 90°C. Se mezcla el producto de reacción con

1000 partes de butanol

240 partes de acrilamida

890 partes de butiléster de ácido acrílico

20 700 partes de estírol

30 partes de ácido acrílico

400 partes de xilol

20 partes de hidroperóxido de cumol, 70%

40 partes de dodecilmercaptano terciario.

25 La mezcla se polimeriza, análogamente al Ejemplo 1, a temperatura de reflujo (110 - 120°C). Para alcanzar por lo menos 95% de conversión sin embargo, en cada caso se agregan posteriormente 10 partes de hidroperóxido de cumol disueltas



1

en 100 partes de butanol.

5

La temperatura se enfría a 90°C y se agregan 214 partes de paraformaldehído al 91%. Se calienta a 110 - 115°C y se separa azeotrópicamente por destilación el agua de reacción durante 3 - 5 horas. El polimerizado tiene un número de ácido de 20 mg KOH/g y un contenido de cuerpo sólido de 56%. La viscosidad de una solución diluida con xilol a 50% importa 124" 4 DIN 53 211.

10

Para la preparación de una laca se frota mezclando la resina con TiO₂ en la proporción de 1 : 1, se pulveriza sobre placas de chapa y se estufa durante 30 minutos a 150°C. La película es puramente blanca, altamente brillante, elástica (profundidad de Erichsen 7,1 mm) y dura (290" dureza de péndulo de Persoz). No es atacada frotándola con un trozo de algodón impregnado con xilol durante 60".

15

Ejemplo 4:

20

57,2 partes de anhídrido de ácido maléico se hacen reaccionar con 82,8 partes de trimetilolpropano a semejanza del Ejemplo 1. Se mezcla el producto de reacción con

25

- 1000 partes de butanol
- 240 partes de acrilamida
- 900 partes de butiléster de ácido acrílico
- 720 partes de estirolo
- 400 partes de xilol
- 20 partes de hidropéroxido de cumol, 70%
- 40 partes de dodecilmercaptano terciario.

30

La mezcla se polimeriza análogamente al Ejemplo 3. Se enfría a 90°C y se agrega a ello 224 partes de

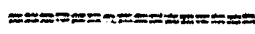
**POOR
QUALITY**



1 paraformaldehído (91%). Se calienta a 110 - 115°C y se separa
aceotrópicamente por destilación el agua de reacción durante
3 - 5 horas. El polimerizado tiene un número de ácido de 7 mg
5 KOH/g y un contenido de cuerpo sólido de 56%. La viscosidad de
una solución diluida con xilol a 50%, importa 70" 4 DIN 53 211.

Para la preparación de una laca se frota mezclando
la resina con TiO_2 en la proporción de 1 : 1, se pulveriza so-
bre placas de chapa y se estufa durante 30 minutos a 150°C. La
10 película es puramente blanca, altamente brillante, elástica -
(profundidad de Erichsen 5,2 mm) y dura (314" dureza de péndu-
lo de Persoz). Apenas es atacada al frotar con un trozo de al-
godón impregnado en xilol durante 60".

N O T A



15 La presente patente de invención, comprende las si-
guientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para la preparación de copolimeri-
zados termoendurecibles, caracterizado porque se copolimeriza
20 acrilamida y/o metacrilamida con monómeros conteniendo grupos
oxi, de anhídrido de ácido maléico y alcoholes polivalentes y
por lo menos otro compuesto copolimerizable, se condensa con
formaldehído y alcoholes y el copolimerizado eventualmente se
neutraliza con bases.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque se hacen reaccionar por lo menos 0,9 moles de al-
cohol por cada mol de anhídrido de ácido maléico.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2,

-7 FEB 1969



- 11 -

1 caracterizado porque se polimerizan 3 - 40 % de peso, preferen-
temente 5 - 25% de peso de producto de reacción de anhídrido de
ácido maléico con alcoholes polivalentes, con 97 - 60 % de pe-
so, preferentemente 95 - 75% de peso de compuestos de vinilo.

5 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3,
caracterizado porque para la neutralización se emplean bases
de nitrógeno solubles en agua, hidróxidos de álcali, hidróxidos
alcalino térreos o sales de tales ácidos, cuya constante de diso-
10 cación es menor que la de los copolimerizados ácidos, en -
tanto formen, con estos últimos, productos solubles en agua,
eventualmente en presencia de disolventes hidrotolerantes.

5.- Procedimiento para la preparación de copolimeri-
zados termocendurecibles.

15 Según se describe y reivindica en esta memoria des-
criptiva.

Consta dicha memoria de once hojas foliadas y escri-
tas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, -7 FEB. 1969

20 CARLOS ROEB
P. 11

25

30