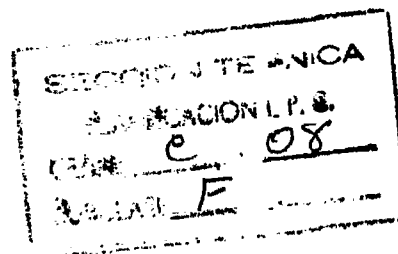


CAS 1-5/68



64426

CO8 F 29/00



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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION TERMOFRAGUA-  
BLE", a favor de la firma italiana SOCIETA ITALIANA RESINE,  
S.p.A., residente en 33, Via Grazioli, MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento mejorado para preparar composiciones termofraguables y atañe en particular a los productos de condensación parcial de un copolímero termoplástico del tipo acrílico con una resina aminoplástica alquilada, termofraguable.

5.

Se conocen en la práctica composiciones que se obtienen mezclando entre si una resina aminoplástica alquilada, termofraguable, con un copolímero termoplástico que comprende un éster hidroxialquílico de un ácido alfa-beta-carboxílico



insaturado, un compuesto que contiene un grupo  $\text{CH}_2=\text{C} < \text{y/o}$  un éster alquílico de un ácido alfa-beta-carboxílico insaturado; estas composiciones se usan como vehículos para tintas o esmaltes, por ejemplo para el revestimiento de hornos o refrigeradores, y en general en la preparación de composiciones aptas para forrar o recubrir superficies que, luego de recocidas, forman películas duras insolubles.

Sin embargo tales mezclas tienen ciertas desventajas, especialmente porque los productos hechos de ellas, como los esmaltes, carecen de propiedades consistentes, presumiblemente a causa de modificaciones en las propiedades de la mezcla durante el almacenamiento.

Un objeto de este invento es por lo tanto proporcionar un procedimiento para preparar mezclas de resinas aminoplásticas alquiladas, termofraguables, con copolímeros acrílicos termoplásticos, las cuales conservan inalteradas sus propiedades por períodos de almacenamiento prolongados, por lo cual los productos hechos con ellas tienen propiedades consistentes.

Hemos descubierto ahora que es posible preparar composiciones acrílicas termofraguables mejoradas, del tipo indicado antes, por tratamiento térmico de una mezcla de la resina alquilada y el copolímero, a temperatura por encima de la ambiente (más de  $15^{\circ}\text{C}$ ). Creemos que este tratamiento causa una condensación parcial entre dichos componentes y que la



resina alquilada sirve de agente reticulador.

El procedimiento de este invento comprende, pues, calentar una solución de una mezcla de (I) uno o más copolímeros acrílicos termoplásticos, elegidos entre los compuestos de arilvinilo, los ácidos alfa-beta-carboxílicos insaturados y los ésteres y ésteres hidroxialquílicos de tales ácidos, con (II) una resina aminoplástica, preferentemente a temperatura de 60 a 110°C y por un período de 15 minutos a 8 horas. Los productos de este invento son las composiciones termofraguables que se obtienen por el susodicho tratamiento térmico de la solución.

El procedimiento de este invento produce una condensación parcial de la resina alquilada y el copolímero acrílico y se ha comprobado, sorprendentemente, que el procedimiento mejora el producto, de modo que las soluciones tratadas térmicamente no cambian sus propiedades con el tiempo. Otra ventaja es que los esmaltes pigmentados hechos con ellas tienen mayor brillo que los hechos a base de las mezclas de la práctica anterior, incluso con concentraciones más altas de pigmento.

Las resinas aminoplásticas utilizadas en el procedimiento de este invento comprenden de preferencia los productos de condensación de un aldehído (más particularmente, formaldehído) con urea, tiourea, melamina, benzoguanamina o di-



ciandiamida. La condensación de la resina aminoplástica se efectúa preferentemente en presencia de alcoholes alifáticos que contengan de 1 a 8 átomos de carbono en la molécula, de modo que al terminarse la reacción los grupos metilólicos se hallen en forma esterificada.

5.

Resinas aminoplásticas particularmente útiles son los productos de condensación de melamina y formaldehído en los que la relación molar de los reactivos importa de 1:5 a 1:6,8 y la relación molar de formaldehído a alcohol alifático presente importa preferentemente de 1:0,8 a 1:1,5; lo mismo que los productos de condensación de urea y formaldehído en los que la relación molar de los reactivos importa de 1:1,8 a 1:2,4 y la relación molar de formaldehído a alcohol alifático presente importa de 1:1 a 1:1,5 .

10.

15.

El copolímero acrílico termoplástico útil para los fines de este invento comprende compuestos de arilvinilo (como estireno, alfa-metilestireno y/o viniltolueno) en cantidad de 0 a 45%, ácidos alfa-beta-carboxílicos insaturados (como ácido acrílico, metacrílico y/o itacónico) en cantidad de 0 a 6%, ésteres hidroxialquílicos de ácidos alfa-beta-carboxílicos insaturados (como acrilato de hidroxietilo y/o acrilato y/o metacrilato de hidroxipropilo) en cantidad de 4 a 10%, y ésteres de ácidos alfa-beta-carboxílicos insaturados cuyo grupo estérico comprende radicales alifáticos que contienen de 2 a 8 átomos de carbono en la molécula (como los ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico) en cantidad

20.

25.



de 45 a 90% en peso. Este copolímero acrílico termoplástico puede prepararse por polimerización de los monómeros disueltos en disolvente apropiados (como xileno, butanol o metilcellosolve), a temperatura de 70 a 140° y por un período de 50 a 30 horas. Como catalizador de la polimerización puede emplearse un compuesto diazoico o un compuesto peroxídico (como el peróxido de benzoilo) en cantidad, preferentemente, de 0,3 a 3,0% en peso respecto a la mezcla de los monómeros.

Para llevar a cabo el procedimiento de este invento, se mezcla la resina alquilada, preferentemente en cantidad de 10 a 40% en peso respecto al peso de la resina, con el copolímero acrílico; por ejemplo, mezclando la resina con una solución del copolímero en un disolvente para ambos materiales (por ejemplo, xileno y/o butanol) y calentando luego la mezcla a temperatura superior a 15°C por tiempo suficiente para condensar en parte los componentes; de preferencia, a temperatura de 60 a 110°C y por un período de 15 minutos a 8 horas. La solución resultante, de un producto termofraguante parcialmente condensado, puede guardarse por períodos de tiempo prolongados sin que experimente ninguna modificación apreciable de las propiedades.

Se cree que condensando así parcialmente el copolímero acrílico termoplástico y la resina aminoplástica alquilada se suscita la homogeneización, con lo que se evita cualquier posible estratificación en sistemas de mala miscibi-



lidad y la turbidez de la solución.

5. Cuando se recuece a temperatura superior a 100°C una capa de una composición parcialmente condensada de este invento, se obtiene una película de esmalte completamente reticulada, cuyas propiedades son apropiadamente iguales a pesar de tiempos diferentes de almacenamiento de la composición; en particular, los esmaltes tienen gran brillo incluso con un contenido elevado de pigmento.

10. El invento se describe a continuación haciendo referencia a los ejemplos que siguen. En éstos, las partes y los porcentajes se entienden en peso.

#### Preparación 1

15. Se ajustaron a pH de 8 aproximadamente 1.780 partes de formalina al 36% y se mezclaron con 424 partes de melamina. Luego se hirvió la mezcla y se mantuvo la masa en estas condiciones hasta que el contenido de formaldehído libre fue menor del 6% aproximadamente. Se añadieron entonces 1.920 partes de butanol y 1,7 partes de anhídrido maléico y se mantuvo la masa a temperatura de 90-100°C por unos 20. 60 minutos. A continuación se restableció el pH a 8 aproximadamente, se prosiguió la condensación por 30 minutos, se enfrió, se separó la fase acuosa y se procedió a la destilación bajo presión reducida, hasta obtener un producto con una viscosidad de unas 13,000 centipoises.



La resina aminoplástica resultante tenía un color Haze 15, un índice de acidez inferior a 0,3 y un contenido de materia seca de 67% aproximadamente.

### Preparación 2

5. Se depositó una mezcla disolvente constituida por 65% de xileno y 35% de butanol en un matraz provisto de agitador, refrigerador de reflujo y embudo de goteo y se la calentó a unos 105°C. En un período de unas 2 horas, se introdujo por el embudo de goteo una mezcla monomérica que comprendía 36,1% de estireno, 2,1% de ácido itacónico, 15,9% de acrilato de etilo, 36,1% de metacrilato de metilo y 9,9% de metacrilato de hidroximetilo. En el mismo período de tiempo se añadió como catalizador peróxido de benzoilo, en proporción de 1,5 partes por 100 partes de la mezcla de monómeros.
- 10.
- 15.

Se prosiguió la polimerización por unas 12 horas hasta que se obtuvo un producto acrílico que contiene alrededor de 49% de materia seca.

### EJEMPLO 1

20. Se añadieron 24 partes de la resina que se ha descrito en la preparación 1 a 100 partes del copolímero acrílico que se ha descrito en la preparación 2, disueltas en la mezcla disolvente de xileno y butanol. Se mezcló el con-



junto a la temperatura ambiente y se tomó una muestra. Luego se ajustó la masa a 80°C y se la mantuvo a esta temperatura por unas 3 horas. Después de este tratamiento térmico, se obtuvo una solución límpida, de las propiedades siguientes:

5.           Color Gardner:           inferior a 1  
              Contenido de materia seca (% en peso):    49,8  
              Viscosidad Gardner-Holdt:    Z + 1/3  
              Color Haze :           80  
              Indice de acidez (respecto a la materia seca): 14.

10.       EJEMPLO 2

- Se esparcieron sobre una placa de vidrio, por medio de un filmógrafo de 8 milésimas de pulgada, la muestra tomada de la solución después de mezclar a la temperatura ambiente y una muestra de la solución obtenida después del tratamiento de la masa a 80°C y por 3 horas de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1.
- 15.

- Se dejaron reposar las películas a la temperatura ambiente por 20 minutos, para que el disolvente se evaporara, y luego se la secó en una estufa, a 60°C y por 3 horas, y se las enfrió.
- 20.

              El producto tratado térmicamente según este invento formó una película límpida, mientras que el producto de comparación, obtenido por simple mezcla, formó una película considerablemente turbia.



EJEMPLO 3

Se pigmentó con rutilo (dióxido de titanio) R60, en una relación de pigmento a aglutinante de 0,8:1, una parte del producto obtenido tal como se ha descrito en el Ejemplo 1.

5. La masa pigmentada se dispersó en una mezcla disolvente de esta composición:

	Butanol	55%
	Acetilcellosolve	11,6%
	"Solvesso 150"	11,4%
10.	Xileno	22%

para obtener una viscosidad de pulverización de 18-20" T.F.4 a 20°C. La dispersión se aplicó húmedo sobre húmedo, por dos capas sucesivas sobre una placa "unichim".

15. La placa revestida se dejó reposar a la temperatura ambiente por 20 minutos y luego se recoció a 150°C por 30 minutos.

Se obtuvo una película seca de 40 a 50 micras de espesor, con las propiedades siguientes:

	Dureza de Albert Koenig (sobre vidrio):	150
20.	Brillo en glosímetro a 60° :	100
	Profundidad Erichsen :	4 mm
	Prueba de impacto :	inferior a 1 kg/cm
	Aspecto de la superficie :	lisa y brillante.



Ejemplo comparativo 4

Una muestra del producto obtenido después de mezclar a la temperatura ambiente como se ha descrito en el Ejemplo 1, con las propiedades siguientes:

5.	Contenido de materia seca	:	47,5%
	Viscosidad Gardner-Holdt	:	22
	Aspecto de la superficie	:	empañado

se trató exactamente como en el Ejemplo 3. Se obtuvo una película de las propiedades siguientes:

10.	Dureza Albert-Koenig (sobre vidrio)	:	145
	Brillo en glosímetro a 60°	:	91
	Profundidad Erichsen (mm)	:	1 mm
	Aspecto de la superficie	:	desigual y mate.

15. La comparación de los Ejemplos 3 y 4 demuestra la mejora que se obtiene en las propiedades de una capa de esmalte si se usa una composición que se ha tratado térmicamente de acuerdo con este invento.



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 italiana núm. 13623-A/68 del 7 de Marzo de 1.968.

5. 1. Procedimiento para preparar una composición termofraguable caracterizado por mezclarse entre sí: (I) a lo menos un copolímero acrílico termoplástico, elegido entre los compuestos de arilvinilo, los ácidos alfa-beta-carboxílicos insaturados y los ésteres y ésteres hidroxialquílicos de tales ácidos con una resina aminoplástica; y (II) una resina aminoplástica alquilada, termofraguable, caracterizado por calentarse luego a temperatura superior a 15°C una solución de esta mezcla, para producir condensación parcial entre el copolímero y la resina.
10. 2. Procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse el calentamiento a temperatura de 60 a 110°C y por un período de 15 minutos a 8 horas.
15. 3. Procedimiento como se define en la reivindicación 1 o la 2, caracterizado por usarse una cantidad de resina alquilada de 10 a 40% en peso respecto al peso del copolímero acrílico.
- 20.



4. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1, 2 o 3, caracterizado por usarse una resina alquilada preparada por condensación de un aldehído con urea, tiourea, melamina, benzoguanamina o diciandiamida.
5. Procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado por usarse un copolímero acrílico que comprende de 0 a 45% en peso de compuestos de arilvinilo, 0 a 6% en peso de ácidos alfa-beta-carboxílicos insaturados, 4 a 10% en peso de ésteres hidroxialquílicos de ácidos alfa-beta-carboxílicos insaturados y 45 a 90% en peso de ésteres de ácidos alfa-beta-carboxílicos insaturados.
6. Procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la película de la mezcla tratada térmicamente se recuece, si se desea con mezcla de un pigmento, para formar una capa de esmalte.
7. Procedimiento para preparar una composición termo-fraguable.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 12 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 6 de Marzo de 1.969

p.a.

ENCUENTRO LUIS REY PADILLA

mg