

369269

PATENTE DE INVENCION

=====

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION P. C.	
CLASE C09	C08
SUBCLASE B	F

Le A 11 524-Sp.



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE LACAS COMPUESTAS

=====

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en: Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

=====

Por la publicación de solicitud de patente alemana 1 244 410 ya se conoce la fabricación de materiales sintéticos reticulables con ayuda de isocianatos alcoximetílicos haciendo reaccionar, entre otros, también los productos de poli-

5.



8 JUL 1969

- merización con un peso molecular superior a 600, que contienen en la molécula átomos de hidrógeno de actividad según Zerewitinoff, con isocianatos alcoximetílicos. De ésta manera se pueden obtener,
5. por ejemplo, lacas reticulables. El procedimiento según esta publicación, si bién ofrece considerables ventajas en comparación con otros procedimientos conocidos, no es sin embargo totalmente satisfactorio en todos sus aspectos para la preparación de lacas.
10. Este no permite, por ejemplo, transformar un aglutinante de lacas de acrilato, que contiene grupos carbonamida y que generalmente se prepara en butanol o en otros disolventes reactivos con relación al isocianato, disueltos en un disolvente de éstos ó que le contenga en cantidades apreciables, en la forma anteriormente descrita al estado reticulable, ya que el isocianato alcoximetílico se reacciona simultaneamente con el disolvente. Además, tampoco se puede lograr, en la
15. escala deseada, una influenciación esencial del aglutinante de lacas, tal como, por ejemplo, una elastificación, mediante la reacción con isocianatos alcoximetílicos.
20. También es conocido que los aglutinantes de lacas de acrilato que contienen grupos carbonamida pueden endurecer y reticular con ayuda de resinas de melaminformaldehido usuales en el mercado ó, mediante una reacción con formaldehido, transformar al estado reticulable. Con
25. 30.



- ambos procedimientos no se puede lograr una modificación, por ejemplo, una elastificación satisfactoria. Ambos procedimientos conducen a capas de laca de reducida elasticidad teniendo el procedimiento, mencionado en último lugar, además, el inconveniente de un olor molesto por el formaldehído no reaccionado en su totalidad. Sorprendentemente se ha descubierto que se pueden evitar estos inconvenientes sí, como reticulador para las resinas de poliacrilato, se emplean poli-N-alcoximetiluretanos, en caso dado, junto con resinas de melamin- ó úreaformaldehído. Especialmente sorprendente es también que al emplear los poli-N-alcoximetiluretanos como reticuladores se pueden emplear resinas de acrilato que no contienen grupos hidroxilo, sino solamente grupos carbonamida y sin embargo se obtienen capas de laca que se destacan por su muy buena estabilidad a los disolventes.
- 5.
- 10.
- 15.
20. La presente invención se refiere por lo tanto a mezclas de lacas que contienen, como mínimo, una resina de poliacrilato libre de grupos hidroxilo y que conteniendo grupos carbonamida con un peso molecular superior a 600, como
25. mínimo, un poli-N-alcoximetiluretano y, en caso dado, como mínimo, una resina de melaminformaldehído y/o úreaformaldehído y en caso dado, los aditivos usuales a las lacas, catalizadores ácidos y disolventes.
30. La ventaja de las mezclas de lacas se-



- gún la presente invención consiste ante todo en su amplio margen de variación. Mediante el empleo de distintos poli-N-alcoximetiluretanos, a los que se tiene acceso con gran facilidad y en gran número, y que se pueden adicionar en proporciones diferentes, se pueden preparar con las resinas de poliacrilato, a utilizar según la presente invención, una amplia gama de aglutinantes de laca y variar sus propiedades (tales como, por ejemplo, dureza, elasticidad, resistencia a los productos químicos y temperatura de recocido según necesidades y conveniencia. Es de destacar especialmente que también las resinas de poliacrilato, duras, muy frágiles se pueden endurecer, después de la adición de los poli-N-alcoxi-metiluretanos según la presente invención, a películas de laca elásticas y reticuladas. En este caso es ventajoso que los poli-N-alcoximetiluretanos tengan buena compatibilidad general en los aglutinantes de las lacas de acrilato y actuen también como facilitadores de dicha compatibilidad, de manera que los poliacrilatos de mala compatibilidad ahora se puedan endurecer con resinas de melamina, resinas alquídicas ú otros componentes de laca hasta ahora no combinables a películas claras de alto brillo.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

En 100 partes en peso de las mezclas de laca según la presente invención están contenidos, por regla general, de 15 hasta 50 partes en peso de una resina de poliacrilato que contiene grupos carbonamida, de 5 hasta 40 partes en peso

30.



- de uno o varios poli-N-alcoximetiluretanos, pudiendo estar sustituido un 0 hasta un 70 % por una ó varias resinas de melamin- y/ó úreaformaldehido y de 20 a 80 partes en peso de uno o varios disolventes. Además puede contener la mezcla de lacas losaditivos usuales a las lacas tales como plastificantes, resinas alquídicas, pigmentos, lubricantes, catalizadores ácido y materiales de carga.
- 5.
10. Las resinas de poliacrilato que contienen grupos de carbonamida y contenidas en la mezcla de laca según la presente invención, también son conocidas. Representan copolímeros preparados según procedimientos de polimerización conocidos,
15. de derivados de acrílo y metacrilo, tal como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, acrilatos y metacrilatos tal como por ejemplo, el acrilato de estilo, metacrilato de metilo, acrilato de metilo, y ésteres de alquilo superiores del ácido acrílico y metacrílico, por ejemplo, con 2 hasta 12 átomos de carbono en el grupo éster alquílico. En estos copolímeros se pueden emplear como ulteriores componentes además éteres insaturados, tal como, por
20. ejemplo, el éter del alcohol alílico, ésteres insaturados, tal como el acetato de vinilo, propionato de vinilo, y maleinato y compuestos de vinilo aromáticos, tales como estireno y viniltolueno. Los grupos de carbonamida necesarios se introducen por copolimerización con acrilamida y/o metacrilamida. Los grupos carbonamida se pueden reacc-
- 25.
- 30.



8 JUL. 1969

- cionar después de la polimerización parcialmente con formaldehído y después esterizar. No se emplean monómeros conteniendo grupos hidroxilo. Para lograr determinados efectos, por ejemplo,
5. para alcanzar la solubilidad en agua de la mezcla de laca ó una adhesión mejorada de las capas de laca puede ser ventajoso copolimerizar una parte de ácido acrílico y/ó ácido metacrílico y/ó semiéster del ácido maléico. Su empleo no es decisivo para la reactividad de los poli-acrilatos con relación a los poli-N-alcoximetiluretanos. Como componentes reactivos se pueden copolimerizar acril- y/ó metacrilamidometiloléteres.
- 10.

- Por la expresión de poli-N-alcoximetiluretanos, en el sentido de la presente invención,
15. se indican todos los N-alcoximetiluretanos de polialcoholes de baja y alta molecularidad, cuya obtención es en sí conocida. Tales compuestos se obtienen parcialmente por condensación de los uretanos correspondientes con formaldehído y monoalcoholes. Preferentemente se emplean, sin embargo, los productos de reacción, asimismo obtenibles según procedimientos conocidos, de isocianatos de fórmula $RO-CH_2-NCO$, donde R significa un resto alquilo ó alquénilo, preferentemente con 1 a 12 átomos de carbono, con compuestos polihidroxílicos.
- 20.
- 25.

- Tales isocianatos son, por ejemplo, el metoximetilisocianato, etoximetilisocianato, isopropoximetilisocianato, butoxi- pentoxi y
- 30.



hexiloximetilisocianato, aliloximetilisocianato, deciloximetilisocianato, dodeciloximetiloisocianato. Preferentemente se emplea el metoximetilisocianato.

5. Como participantes en la reacción para los isocianatos entran en consideración los compuestos polihidroxílicos de cualquier clase que, además, pueden contener agrupaciones éter, tioéster, carboxilo, éster carboxílico, carbonato, carbonamida, sulfonamida, terc.-amino, uretano y úrea en la molécula.

Como ejemplos sean mencionados:

10. Etilenglicol, 1,2- y 1,3-propandiol, 1,3- y 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 2,2-dimetilpropandiol, 15. trimetilolpropano, glicerina, sorbita, manita, además los alcoholes eterizados, tales como el Di-, tri-, tetra- ó octaetilen y propilenglicol, tioglicol, hidroquinon-di- β -hidroxietiléter.

20. Entran también ^{en} consideración la monoacetilglicerina, el maleinato de dihidroxietilo, el ftalato de dihidroxietilo, el adipinato de dihidroxihexilo, la dihidroxietilacetamida, la di-(N-metil-N- β -hidroxi)-etilftalamida, la tetrahidroxietiladipinamida, la dihidroxietilmetanosulfonamida, 25. la N-metildietanolamina, la trietanolamina, la bis-(2-hidroxietil)-oleilamina.

30. Los productos de reacción de los compuestos polihidroxílicos arriba mencionados y los alcoximetilisocianatos tiene, debido a su forma de obtención, una elevada pureza y por lo tanto



una influencia especialmente favorable sobre las propiedades de las mezclas de laca.

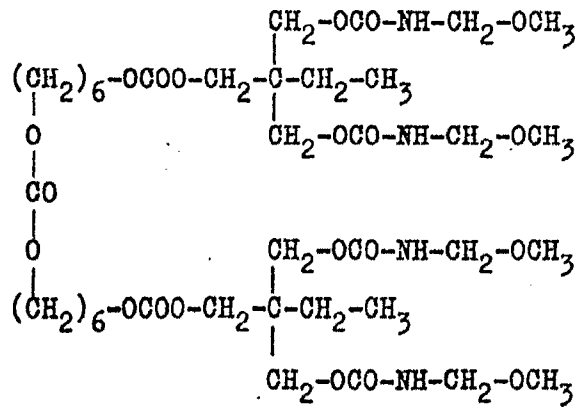
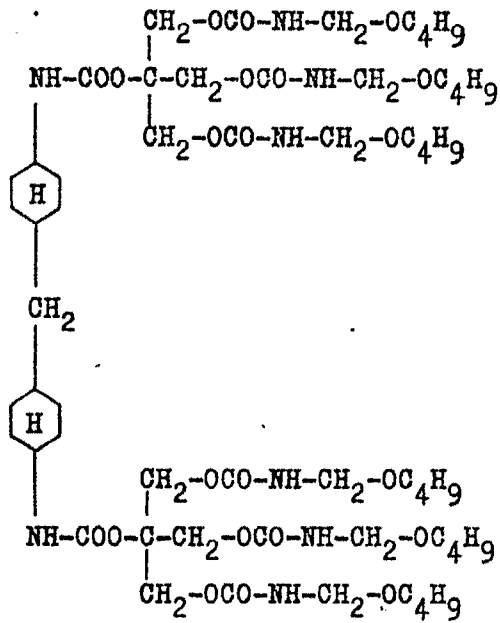
- Como agentes de reticulación a emplear según la presente invención entran también en consideración los productos de reacción de compuestos polihidroxílicos de alta molecularidad, por ejemplo, con un peso molecular superior a 600 y los isocianatos de alcoximetilo. Estos se emplean preferentemente cuando se quieren obtener películas de laca especialmente elásticas. La preparación de estos productos de reacción se describe detalladamente en la publicación de solicitud de patente alemana 1 244 410. Como componentes de reacción para los alcoximetilisocianatos sean mencionados, como ejemplo, los siguientes compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular.

- Poliéster conteniendo grupos hidroxilo de ácidos policarboxílicos tales como el ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido adípico ó ácido maléico y polialcoholes tales como estandiol, hexandiol-(1,6), glicerina y trimetilolpropano; policarbonatos conteniendo grupos hidroxilo que se obtienen con arilcarbonatos, por ejemplo, difenilcarbonato ó fosgeno de polialcoholes tal como hexandiol-(1,6), dietilenglicol, 2,2-bis-[4-(2-hidroxi-etoxi)-fenil]-propano, trimetilolpropano y pentaeritrita y cuya obtención siempre que se trata de compuestos hasta ahora no conocidos, se describe en los ejemplos. Además sean mencionados:



JUL. 1969

- Los poliuretanos conteniendo grupos hidroxilo de polialcoholes y poliisocianatos; los poliéteres conteniendo grupos hidroxilo de polialcoholes, tales como etandiol y trimetilolpropano y óxidos alquilénicos tales como óxido etilénico, óxido propilénico y óxido estirénico; las poliésteramidas conteniendo grupos hidroxilo de ácidos policarboxílicos, polialcoholes y aminas ó aminoalcoholes.
- 5.
10. La preparación de los productos de reacción de los compuestos polihidroxi-
lícicos y los alcoximetilisocianatos se puede realizar en masa, en solución, suspensión ó emulsión. Si se trabaja en solución se emplean preferentemente los disolventes usuales, inertes con los isocianatos, tales como xileno, bencina, metilacetona, butilacetato y etilglicolacetato. Después de la reacción con alcoximetilisocianatos se puede realizar aún una ulterior modificación,
- 15.
20. por ejemplo, se pueden hacer reaccionar los grupos hidroxilo libres con diisocianatos, tales como hexametilendiisocianato.
25. En las siguientes fórmulas se representan para su ilustración algunos productos de reacción empleados según la presente invención de un compuesto polihidroxi-
lífico y un alcoximetilisocianato:
- de fórmulas:





Debido al gran número de ~~los poli-N-~~

- alcoximetiluretanos de fácil acceso puede el especialista ahora, con facilidad, variar las propiedades de las películas de laca de poliacrilato en la forma técnicamente deseada. El empleo simultáneo de resinas de melamin- ó úrea-formaldehído no es necesario, pero sin embargo es posible. Los poli-N-alcoximetiluretanos reaccionan a temperatura más elevada aproximadamente entre 150 y 250°C, con los poliacrilatos que contienen carbonamida a películas insolubles. Sí se quiere recocer a temperaturas más bajas se recomienda agregar, por ejemplo, 0,01 hasta 6% de un ácido catalíticamente activo ó de una mezcla de ácidos. Por ejemplo, el ácido p-tolueno-sulfónico, ácido fosfórico, ácido maléico han demostrado ser los más eficaces. Con un aditivo de por ejemplo un 1 % de ácido fosfórico se logra un desarrollo suficientemente rápido de la reacción de reticulación a 140°C. Pero también los ácidos copolimerizados en el poliacrilato tales como el ácido acrílico, ácido metacrílico ó semiéster del ácido maléico pueden tener suficiente actividad catalítica. Los preparados de lacas son estables al almacenamiento, durante varios meses a temperatura ambiente, a pesar del aditivo del ácido.

La preparación de las lacas con los poli-N-alcoximetiluretanos, como componente reticulador, se realiza en forma conocido, por



- ejemplo, disolviendo ó diluyendo los distintos componentes en disolventes ó diluyentes adecuados, molturación con pigmentos y mezcla con catalizadores y adyuvantes. Los reticuladores a emplear según la presente invención pueden agregarse también al poliacrilato sin influenciar las propiedades de las películas preparadas de ellos después de la incorporación del pigmento. Naturalmente son también totalmente eficaces en las lacas claras.
- 5.
10. Como disolventes ó diluyentes a emplear en caso dado simultaneamente son por ejemplo adecuados:
- Los hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, xileno, clorobenceno; los ésteres del
15. ácido carboxílico, tales como el acetato etílico, acetato butílico, eteracetato glicolmonometílico y eteracetato glicolmonoetilico; las cetonas tales como la metileticetona, la metilisobutilcetona, la ciclohexanona, los alcoholes tales como el etanol, butanol, etilenglicol, butilenglicol, etilenglicolmonobutiléter, -monometil-éter, -monoetiléter. También se pueden emplear mezclas de los disolventes antes mencionados.
- 20.
- Como pigmentos a emplear simultaneamente en caso dado como aditivos usuales a las lacas entran por ejemplo en consideración:
- 25.
- Los óxidos inorgánicos tales como el dióxido de titanio, el óxido de cromo, los óxidos de hierro, el óxido de cinc, los óxidos mixtos de cobalto-niquel y manganeso; además los saleniuros
- 30.



- y sulfuros tales como el sulfuro de cinc y el sulfuro de cadmio, los cromatos tales como el cromato de cinc, plomo, estroncio, los pigmentos orgánicos, por ejemplo, del tipo de los colorantes ftalocianínicos. Los pigmentos se pueden mezclar en la forma usual con materiales de carga tales como ácido silícico, silicatos, sulfato de calcio y bario y óxido de aluminio. Para lograr un efecto anticorrosivo y efectos decorativos pueden contener las lacas un aditivo de bronce de aluminio y polvo de cinc. Como ulteriores adyuvantes a emplear en caso dado como aditivos usuales a las lacas sean mencionadas las resinas alquídicas y los reblandecedores del tipo de los adipatos y ftalatos así como los lubricantes tales como los acetobutiratos de celulosa. También se pueden emplear materiales de carga. La composición de la mezcla de laca depende de la funcionalidad de los poli-N-alcoxi metiluretanos, es decir, de la cantidad de los grupos $\text{NH-CH}_2\text{-OR}$ existentes en cada molécula y según la reactividad del poliacrilato que contiene grupos carbonamida. La composición óptima se puede determinar mediante ensayos orientativos, mediante comprobación de la dureza y la estabilidad a los disolventes de las películas compuestas de distinta manera.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

30. Las mezclas de laca según la presente invención tienen múltiples aplicaciones. Debido a su resistencia, elasticidad y su buena esta-



5. bilidad a los productos químicos y a las inclemencias del tiempo son adecuados como lacas para aparatos, lacas interiores para latas, lacas para automóviles y como lacas de colores luminosos. Sirven para la preparación de revestimientos protectores resistentes a los productos químicos y para el recubrimiento de bandas de metal. Las chapas revestidas con las mezclas de lacas según la presente invención se pueden deformar y plegar.
- 10.

Para caracterizar las propiedades de las mezclas de lacas según la presente invención y para su ulterior descripción se mencionan los siguientes ejemplos. Las partes indicadas en los ejemplos son partes en peso.

15.

Ejemplo 1

A) Preparación del polímero conteniendo grupos carbonamida

20. La mezcla de 240 partes de xileno, 240 partes de n-butanol, 150 partes de estireno, 270 partes de acrilato etílico, 90 partes de acrilamida y 90 partes de acrilato de 2-etilhexilo, calentada a temperatura de reflujo, se gotean bajo agitación y atmósfera de nitrógeno, en el plazo de 4 horas, 6 partes de dodecilmercaptano y 20 partes de peróxido di-terc.-butílico. A continuación se agregan nuevamente 10 partes de peróxido di-terc.-butílico en una sola vez y se vuelve a agitar durante 4 horas. La solución de polímero
- 25.
30. tiene un contenido en materia sólida del 54 %.



8 196
B) Preparación de un reticulador para A), compuesto de los dos componentes a) y b), que se mezclan en proporción de 3 : 1.

5. a) Se funden 268 partes de propano tirmetilólico y a 70°C se gotean, bajo agitación, 348 partes de metoximetilisocianato. Después de 30 minutos ha terminado la reacción. Se agregan ahora, gota a gota, 168 partes de 1,6-hexametilendiisocianato y se agita ulteriormente a 100°C durante 1 hora. No existe entonces ningún NCO libre. Se diluye con 392 partes de n-butanol y 392 partes de xileno y se obtiene una solución al 50 %.

10. b) 180 partes de butandiol-(1,3) se hacen reaccionar a 100°C con 168 partes de diisocianato 1,6-hexametilénico, a continuación se deja enfriar a 70° y se gotean entonces 174 partes de isocianato metoximetílico. Se agita durante 3 hasta 4 horas a 70°C. Entonces está terminada la reacción. La sustancia se disuelve al 50 % en xileno/butanol 1 : 1.

15. C) Mezclas de lacas según la presente invención Mezclando A) y B) en proporción 10 : 4 se obtiene una solución de laca que, después de agregar un 2 % de ácido málico - calculado al contenido de materia sólida de la solución - se vierte sobre chapas de acero desengrasadas de 0,5 mm de grosor, y después de ventilar brevemente se recuecen en el horno de aire en circulación durante 30 minutos a 120, 140 y 160°C. Las películas obtenidas tienen un alto brillo, son claras, de

20.

25.

30.



buena estabilidad a los disolventes y buena adherencia. Se pueden curvar bruscamente sobre una arista viva hasta 180° sin que se formen agrietamientos o descascarillados. También la estabilidad al almacenamiento de la solución es buena. Después de almacenar durante 24 horas a 60°C no se observa ningún aumento de la viscosidad.

Para la ulterior determinación de las propiedades de la laca se frota la mezcla de las soluciones A) y B), después de agregar un 2% de ácido maléico, en un grupo molturador con dióxido de titanio del tipo rutilo en proporción ponderal 1: 1 -calculado sobre la materia sólida-diluyendo con xileno se ajusta una viscosidad de pulverización de aproximadamente 20 horas 26 segundos la copa DIN 4. Las capas obtenidas por pulverización sobre chapa de acero de 0,5 mm de grosor se recuecen, después de almacenar brevemente para evaporar el disolvente, durante 30 minutos a 120, 140 y 160°C en el horno con aire en circulación.

Después de enfriar se obtienen películas de laca puramente blancas, de alto brillo, libre de estructuraciones, de una sola capa, de buena estabilidad a los disolventes: Bajo la reacción de disolventes de lacas, tales como, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos, ésteres y cetonas se observa después de algunos minutos solamente un reducido esponjamiento reversible.



Ulteriores propiedades están resumidas en la tabla 1:

TABLA I

	Temperatura de cocchura 30 minutos	120° C	140° C	160° C
	Grosor de capa	45-50 μ	45-50 μ	45-50 μ
5.	Corte de rejilla, según DIN 53 151	1	1	1
	Dureza de lápiz, DIN 46 453	2 H	2 H	2 H
	Profundización según Erichsen (mm) DIN 53 156	7,0	7,5	8,0
	Prueba de flexión (arista viva, bruscamente)	180° C + 180° C + 180° C +		
10.	Elasticidad al golpe según Gardner (mm/kg)	451,2	451,2	451,2

Observación: + Significa aquí, y en todos los demás ejemplos, una constitución libre de defectos del revestimiento.

15.

Ejemplo 2

20. A) Preparación del polímero conteniendo grupos carbonamida
300 partes de una mezcla compuesta de 240 partes de xileno, 240 partes de n-butanol, 200 partes de acrilato de metilo, 160 partes de acrilato de butilo, 150 partes de estireno, 90 partes de acrilamida, 12 partes de dodecilmercaptano y 12 partes de azodiisobutirodinitrilo se calientan bajo nitrógeno a 90°C y a ésto, después de iniciarse la polimerización, se gotea la restante solución en el plazo de 6 horas. A continuación se agita aún durante 5 horas a 90°C. El contenido en materia sólida de la solución asciende a un 54,2 %.

25.

B) Preparación del reticulador para A)

30. En un matraz de 3 cuellos se mezclan 402 partes de trimetilolpropano, 856 partes de difenilcarbonato y 236 par-

8 JUL 1966

- tes de hexanodiol-(1,6), se calienta a 130°C con lo que se forma una fusión clara y la presión se reduce a 12 mm Hg. Después de unos 30 minutos comienza la disociación de fenol, que se separa por destilación a través de una columna a 75 hasta 80°C. Durante 8 horas se aumenta la temperatura lentamente a 180°C. Finalmente se mantiene durante 1 hora a 180°C a 15 mm Hg. Se ha separado así por destilación la cantidad de fenol calculada.
5. En rendimiento cuantitativo se obtiene como aceite amarillo pálido un policarbonato ramificado con el índice OH 365.
10. 100 partes de la sustancia se hace reaccionar a 70°C con 50 partes de metoximetilisocianato y después se disuelve al 50 % en xileno/butanol 9 : 1 (reticulador B₂).
15. C) Mezclas de laca según la presente invención
Las dos soluciones A) y B) se mezclan entre sí en proporción 10 : 9 y, como en el ejemplo 1 se frota con 100 % de dióxido de titanio después de agregar un 2 % de ácido maléico, se diluye con xileno a viscosidad de pulverización y se aplica por pulverización sobre chapas de acero limpiadas que, a continuación, se calientan durante 30 minutos en el armario secador con aire en circulación. Las propiedades de las películas de laca obtenidas están reunidas en la tabla 2. Adicionalmente y como comparación, se mencionan los resultados que se obtienen si el polímero descrito bajo A) se recuece junto con una resina melamínica usual en el
- 20.
- 25.
- 30.



mercado del tipo de la hexametoximelamina. La adición de resina de melamina se refiere al cuerpo sólido de la solución A) y asciende a un 15%. Como se ha podido observar por ensayos previos un contenido superior ó inferior en resina melamínica aportó resultados aún peores.

En la tabla 2 se indica adicionalmente la resistencia a la lejía de lavada. Aquí se comprobó la resistencia de las laces a una solución de detergente hirviendo, empleándose distintos detergentes caseros, usuales en el mercado, y los resultados de la comprobación se reproducen en la tabla con el más agresivo de estos agentes.

8 JUL 1969

TABLA II

Mezcla de solución A) y B) en proporción 10 : 1

Comparación Mezcla de solución A) con una solución al 70% de una hexameto-ximelamina en proporción 100 : 15 (calculado sólido sobre sólido)

	120°C	140°C	160°C	120°C	140°C	160°C
Temperatura de recocido (30 minutos)						
Promedio del grosor de capa en μ	35	40	40	50	45	45
Corte de rejilla DIN 53151	1	1	1	1	1	1
Dureza de lapiz DIN 46453	2 H	4 H	4 H	3 H-	4 H	4 H
Profundización según Erichsen (mm) DIN 53156	10,2	7,7	6,1	3,8	3,9	3,4
Prueba de flexión (arista viva, bruscamente)	180°+	180°+	180°+	45°-	45°-	45°-
Elasticidad al golpe (mm/kg según Gardner)	225,76+	903,04+	790,16+	225,76+	225,76+	225,76+
Resistencia a las lejías de lavada a temperatura de ebullición	-	Después de 16 horas presencia de pequeñas burbujas, brillo constante		-	Después de 3 horas totalmente destruido	
Estabilidad a los disolventes, tiempo de reacción 5 minutos (acetato de etilo)	Reducidamente esponjado	Sin variar		Esponjado totalmente, levantado de la chapa	Fuertemente esponjado	



En la tabla 2 se aprecia que la combinación con la resina melamínica es considerablemente inferior con respecto a elasticidad, resistencia a los productos químicos y estabilidad a los disolventes.

5.

Ejemplo 3

A) Preparación de polímero que contiene grupos carbonamida

La mezcla de polimerización se compone de 720 partes de xileno, 720 partes de n-butanol, 630 partes de estireno, 400 partes de metilacrilato, 300 partes de butilacrilato, 200 partes de acetato de vinilo, 270 partes de acrilamida, 15 partes de dodecilmercaptano y 36 partes de azodiisobutirodinitrilo. 300 partes de esta mezcla se calientan bajo nitrógeno a 85 hasta 90°C y el resto de la mezcla de monómeros se agrega bajo agitación a 85 hasta 90°C en el plazo de 5 horas. A continuación se agregan 5 partes de azodiisobutirodinitrilo y se sigue agitando durante 4 horas a la misma temperatura. La solución de polímero posee un contenido en materia sólida del 54 %.

10.

15.

20.

B) Preparación del reticulador para A)

Se procede como se ha indicado en el ejemplo 2, bajo B) y de 236 partes de hexanodiol-(1,6) 268 partes de trimetilolpropano y 642 partes de difenilcarbonato se prepara un policarbonato ramificado con el índice OH 359. 100 partes del aceite altamente viscoso se hacen reaccionar con 50 partes de isocianato metoximetílico. Disolviendo en 150 partes de xileno

25.

30.



se obtiene el reticulador B₃.

C) Mezcla de laca según la presente invención

5. Las soluciones obtenidas bajo A) y B) se mezclan en proporción 1 : 1 y cada vez se agrega un 2 % de ácido maléico ó bién ácido fosfórico - calculado sólido sobre sólido. Las aplicaciones que se recuecen a 120 y 140°C muestran un brillo impecable y son claras.

10. Las mezclas se pigmentan a continuación con dióxido de titanio del tipo rutilo y se fro-
tan. El nivel de pigmentación asciende a un 100 % - calculado sobre el cuerpo de materia sólida de resina en cada caso. Después de diluir a viscosidad de pulverización se pulverizan chapas de acero desengrasadas de 0,5 mm de grosor y se recuece a
15. las temperaturas indicadas en la tabla 3. Adicionalmente se efectua también aquí la comprobación de la resistencia contra las soluciones de detergentes hirviendo para determinar la resistencia a los productos químicos. En este caso se seleccionan chapas con una fosfatación de cinc como protección contra la corrosión ó bién una imprimación de lavado bicomponente a base de polivinil-butiral / ácido fosfórico / cromato de cinc.
20.

TABLA III



	2% ácido maléico			2% ácido fosfórico		
	120°C	140°C	160°C	120°C	140°C	160°C
Temperatura de co- chura 30 minutos						
Promedio de grosor de capa (μ)	30	30	30	30	35	30
Corte de rejilla DIN 53151	1	1	1	1	1	1
Dureza de lapiz DIN 46453	2 H	4 H	4 H	2 H	4 H	4 H
Profundización se- gún Eerichsen (mm) DIN 53156	9,7	7,9	7,5	10,6	6,9	7,5
Ensayo de flexión (arista viva brus- camente)	180°+	180°+	180°+	90°-	180°+	180°+
Elasticidad al gol- pe según Gardner (mm/kg)	338,64	903,04	903,04	225,76	1344,56	1128,80
Resistencia a las lejías de lavado a temperatura de ebu- llición	Sin compro- bar	Burbu- jas des- pués de 8 horas	Burbu- jas de pués de 24 horas	Sin compro- bar	Burbu- jas des- pués de 16 horas	Peque- ñas bur- bujas después de 24 horas in- variables después de 40 horas.



UL. 1969

Ejemplo 4

A) Preparación del poliacrilato conteniendo grupos de carbonamida

5. Se prepara a 45°C una solución caliente de 300 partes de estireno, 10 partes de ácido acrílico, 90 partes de acrilamida, 200 partes de acrilato de butilo y 12 partes de azodiisobutírodinitrilo en 330 partes de una mezcla de disolventes de xileno y n-butanol (1:1) y bajo agitación y nitrógeno se gotea a 150 partes de mezcla de disolventes calentados a 85°C (xileno/butanol 1:1) en el plazo de 7 horas. Las últimas 50 partes de mezclas de monómeros se mezcla aquí con 1 parte de azodiisobutirodinitrilo y se gotea en el plazo de 1 hora. Al final de la adición asciende el contenido en materia sólida al 53,5%.

B) Preparación de un reticulador de poli-N-metoximetiluretano

20. De 270 partes de trimetilolpropano, 92 partes de etandiol y 300 partes de anhídrido ftálico se prepara bajo esterificación en forma conocida un poliéster con el índice QH 400 y el índice de acidez 15.

25. A 100 partes de esta sustancia se agregan 50 partes de xileno, se calienta a 70°C y se deja reaccionar con 60 partes de metoximetilisocianato. Durante la reacción se agita bien. Después de 4 horas es el contenido en grupos NCO libres igual a 0. Ahora se preparan mediante adición de xileno y butanol una solución al 50% de xileno/butanol una solución al 50% de xileno/butanol /3 : 1). (Reticu-

30.



lador B₄).

C) Mezcla de laca según la presente invención

2 partes del copolímero A) se mezclan con 1 parte del reticulador B₄ y se pigmenta con un dióxido de titanio del tipo rutilo y ésto hasta un nivel de 100 % - referido al cuerpo sólido de resina. Esta mezcla, frotada en los grupos usuales, se diluye con xileno a viscosidad de pulverización y se pulveriza sobre chapas de acero desengradas de 0,5 mm de grosor y a continuación se recuece. Antes de frotar con los pigmentos se agrega un 2% de ácido fósforico - calculado sobre el cuerpo sólido.

Las chapas que se utilizan para comprobar la resistencia a las lejías de lavado se han pulverizado en dos capas. Su tratamiento previo se efectua como indicado en el ejemplo 3. Los resultados figuran en la tabla 4.



TABLA IV

Polículas de laca con un 2 % de ácido fosfórico

Temperatura de cochura (30 minutos)	120°C	140°C	160°C
Promedio de grosor de capa en μ	35-40	35-40	35-40
Corte de rejilla DIN 53151	2	1	1
Dureza de lapiz DIN 46 453	5 H	5 H	5 H
Elasticidad al golpe según Gardner (mm/kg)	677,28	338,64	225,76
Resistencia a las lejías de lavado a temperatura de ebullición	-	Hasta 40 horas sin variación, ninguna pérdida de adhesión	
Resistencia a los disolventes, 5 minutos de tiempo de reacción (tolueno/acetato de etilo)	Sin variar	Sin variar	Sin variar

Un ensayo comparativo demostró que las propiedades técnicas de la laca del copolímero A) en combinación con resinas de melamina, especialmente con respecto a la elasticidad, adhesión, resistencia a los productos químicos y a los disolventes era totalmente inadecuado.

Ejemplo 5

A) Preparación de copolímero de poliacrilato conteniendo grupos carbonamida

Se preparan calentando (45°C) una mezcla de 240 partes de xileno, 240 partes de n-butanol, 300 partes de estireno, 30 partes de ácido metacrílico, 90 partes de metacrilamida, 180 partes de acrilato de butilo y 12 partes de azodiisobutírodinitrilo y 150 partes de éste se prepara bajo nitrógeno puro en un reactor provisto de un envolvente calefactor. Se calienta bajo agitación a 85°C y en



1969

- el plazo de 5 1/2 horas se gotea la mezcla restante a 85°C. A la solución de laca se agrega a continuación 1 parte de azodiisobutirodinitrilo y se agita durante otra hora a 85°. La solución posee entonces un contenido en materia sólida de un 52%.
5. B)
- Como reticulador para el copolímero descrito bajo A) se emplea el poli-N-metoximetil-uretano (reticulador B₄) descrito en el ejemplo 4.
10. C) Mezcla de laca según la presente invención
- La solución de copolímero A) y la solución del reticulador B₄ se mezclan entre sí en proporción 1 : 1 y adicionalmente se agrega un 3 % de ácido fosfórico, referido a la materia sólida de la solución. Se pigmenta con 100 % de titanio del tipo rutilo y se frota en la forma usual. Después de diluir a la viscosidad de pulverización se pulverizan con la laca chapas de acero desengrasadas de 0,5 mm de grosor y se cocura a las temperaturas indicadas durante 30 minutos. Los valores de la laca figuran en la tabla 5.
- 15.
- 20.



TABLA V

	120°C	140°C	160°C
Temperatura de cochura	120°C	140°C	160°C
Promedio del grosor de capa u	40-45	40-45	40-45
Corte de rejilla DIN 53151	2	1	1
Dureza de lápiz DIN 46453	5 H	6 H	6 H
Elasticidad al golpe según Gardner (mm/kg)	677,28	564,40	564,40
Resistencia a la lejía de lava de a temperatura de ebullición	-	Después de 40 horas sin variar, ninguna pérdida de brillo, ninguna disminución de la adherencia	
Resistencia a los disolventes después de un tiempo de reacción de 5 minutos (tolueno /acetato de etilo)	Sin variar	Sin variar	Sin variar

-N O T A-

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente de Invención, presentada en: Alemania Nº P 17 69 763.1 de 10 de julio de 1968 acogiéndose, por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, 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 PREPARACION DE LACAS COMPUESTAS, caracte-
rizándose por lo siguiente:

5. 1a.- Procedimiento para la preparación
de lacas compuestas, caracterizado porque compren-
de mezclar como mínimo una resina de poliacrilato
libre de grupos hidroxilo, conteniendo grupos car-
bonamida, con un peso molecular superior a 600 con,
como mínimo, un poli-N-alcoximetiluretano y en ca-
so dado con, como mínimo, una resina de melaminafor-
maldehído y/ó ureaformaldehído, en caso dado, con
los aditivos para lacas, catalizadores, ácidos y di-
solventes.

15. 2a.- Procedimiento según la reivindicación
1a, caracterizado porque los poli-N-alcoximetilure-
tanos son los productos de reacción de metoximetili-
socianato y compuestos polihidroxílicos.

3a.- Procedimiento para la preparación
de lacas compuestas, tal y como queda sustancialmen-
te descrito en la presente memoria.

20. Esta memoria consta de 30 hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid,

8 JUL. 1969

FARBENFABRIKEN BAYER
AKTIENGESELLSCHAFT

BOMEZ ACEBO Y MODER
por Firmados F. Hernández Ruiz