

379360

P.- 43.929

2171 Pat D

379360

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION  
CLASE 608 609  
SUBCLASE g d

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de REICHHOLD-ALBERT-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Iversstr. 57, Hamburgo, República Federal  
Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS POLIH  
DROXILICOS"

(Clase Internacional C08g C09d)

379360



La misión del presente invento es poner a disposición un procedimiento para la preparación de copolímeros orgánicos solubles, así como su utilización en calidad de componentes de aglutinante, teniendo sin embargo las estructuras planas susceptibles de ser preparadas a partir de estas propiedades mejoradas considerablemente en diferentes aspectos. A estas pertenece el hecho de que el barniz aplicado sobre un substrato metálico, que contiene los nuevos copolímeros orgánicos solubles en combinación con poliisocianatos orgánicos, debe endurecerse totalmente después de secado en aire durante 3 a 4 días a temperaturas de alrededor de 20°C de tal modo que la película ya no se hinche bajo la acción de agua y tampoco pueda ser eliminada por rascado mecánicamente, incluso cuando la película es sometida al agua durante corto tiempo a temperaturas de 50 a 70°C.

El presente invento concierne a un procedimiento para la preparación de compuestos polihidroxílicos en forma de copolímeros que contienen grupos hidroxilo solubles a base de compuestos vinílicos y compuestos vinil aromáticos en disolventes inertes en presencia de iniciadores de la polimerización y eventualmente de agentes de interrupción de cadena, caracterizado porque se preparan estos por calentamiento a partir de:

a) 38 y 70% en peso de estireno o alcohilestireno, cuyos grupos alcohol tienen 1 a 3 átomos de carbono, o de una mezcla de dichos grupos alcohol.

b) 0 a 25% en peso de ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico, que en el radical de alcohol saturado contienen 1 hasta 12 átomos de carbono.

379360



c) 3 a 15% en peso de un ácido monocarboxílico o dicarboxílico alfa,beta-etilénicamente insaturado, y por reacción con esterificación con:

5 d) 10 a 40% en peso de ésteres glicidílicos de ácidos alfa-alcoholalcanmonocarboxílicos y/o ácidos alfa, alfa-dialcoholalcanmonocarboxílicos con la siguiente fórmula empírica  $C_{12-14}H_{22-26}O_3$ , debiendo completarse las cantidades de los compuestos a) hasta d) hasta 100% en peso.

10 Una forma de realización especial del invento está caracterizada porque se hace reaccionar por calentamiento.

a) 45 a 60% en peso de estireno o viniltolueno,  
b) 0 a 20% en peso de acrilatos y/o metacrilatos de monoalcoholes saturados con 1 hasta 12 átomos de carbono.

15 c) 5 a 10% en peso de ácido acrílico o ácido metacrílico.

d) 15 a 35% en peso de ésteres glicidílicos de ácidos alfa-alcoholalcanmonocarboxílicos y/o ácidos alfa, alfa-dialcoholalcanmonocarboxílicos de la siguiente fórmula empírica  $C_{12-14}H_{22-26}O_3$ , debiendo completarse las cantidades de los compuestos a) hasta d) hasta 100% en peso.

25 Una forma de realización especialmente preferida del invento está caracterizada porque se hace reaccionar por calentamiento

a) 50 a 60% en peso de estireno.  
b) 0 a 10% en peso de acrilato de butilo o metacrilato de butilo.

379360



c) 6,6% en peso de ácido acrílico u 8% en peso de ácido metacrílico.

5 d) 22% en peso de ésteres glicidílicos de ácidos alfa-alcoholalcanmonocarboxílicos y/o ácido alfa, alfa-dietilalcanmonocarboxílico de la siguiente fórmula empírica  $C_{12-14}H_{22-26}O_3$ , debiendo completarse las cantidades de los compuestos a) hasta d) hasta 100% en peso.

10 En calidad de disolvente para la preparación de los copolímeros son apropiados aquellos que no contienen ningún átomo de hidrógeno activo por ejemplo alcoholbencenos, tales como tolueno, xileno, ésteres tales como acetato de etilo, acetato de butilo, éter-ésteres de dioles, tales como acetato de metilglicol o acetato de etilglicol.

15 En calidad de componentes a) es muy apropiado el estireno seguido por alfa-, meta- y para-metilestireno así como estirenos halogenados. Incorporados en la polimerización, comunican a las estructuras planas producidas a partir de ellos una elevada resistencia a la saponificación y buena absorción de pigmento, cuando los copolímeros se utilizan conjuntamente con poliisocianatos orgánicos en calidad de barniz de reacción.

20

25 Para la utilización de los copolímeros en barnices de reacción es indispensablemente necesario que el contenido de estireno, de alfa-, orto-, meta- y para-metilestireno así como de estireno halogenado, solos o en mezcla, ascienda al menos a 35% en peso y como máximo a 70% en peso referido a la porción sólida del copolímero, preferiblemente a 45 hasta 60% en peso. Estas cantidades deben ser empleadas con el fin de comunicar al barniz de reacción el brillo de las películas pigmentadas, la dureza de

30

379360

6 MAR 1970



película, la flexibilidad y las propiedades anticorrosivas. Con un menor contenido de estireno o alcohilestirenos disminuye la dureza de película. Además, aparece una reducción de la estabilidad frente a los productos químicos y de las propiedades anticorrosivas de las películas  
5 obtenidas a partir de los barnices de reacción.

En calidad de componentes b) son apropiados en general acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo,  
10 acrilato de isobutilo, acrilato de terbutilo, acrilato de hexilo, acrilato de octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de decilo y acrilato de dodecilo. Cuando se utilizan conjuntamente, para la incorporación en la polimerización, ésteres del ácido metacrílico tales como metacrilato de  
15 metilo, metacrilato de butilo, metacrilato de isobutilo, se puede influir favorablemente sobre la estabilidad frente a la luz de los barnizados y sobre la dureza, mientras que cuando se utilizan los ésteres de acrilato con 4 a 8 átomos de carbono en el radical alcohol saturado se influye favorablemente sobre la elasticidad y la resistencia  
20 a la flexión, siendo posibles acomodaciones especiales - por mezclas adecuadas de acrilatos y/o de metacrilatos.

El contenido de ésteres de ácido acrílico y/o de ésteres de ácido metacrílico que en el radical alcohol saturado contienen 1 a 12 átomos de carbono, puede oscilar solo en los límites de 0 a 25% en peso -referido al contenido de cuerpos sólidos en el copolímero. Las mejores durezas de película, estabilidades frente a productos químicos y propiedades anticorrosivas se obtienen con los  
25 nuevos copolímeros en el caso de la utilización en los bar  
30

379360

6 MAY



nices de reacción, cuando el contenido de ésteres de ácido acrílico y/o de ésteres de ácido metacrílico, que en el radical alcohol contienen 1 a 4 átomos de carbono, está por debajo de 10% en peso referido al contenido de cuerpos sólidos en el copolímero. Cuando se aumenta en la porción de ésteres de acrilato por encima de 25% en peso aparecen desventajas tales como blandura de película, susceptibilidad de hinchamiento de película, mala estabilidad frente a productos químicos.

Como componente c) se emplean ácido acrílico o ácido metacrílico, ácido maleico o ácido fumárico, solos o en mezcla. Se prefieren ácido acrílico o ácido metacrílico.

En calidad de componente d) se utilizan ésteres glicídicos de ácidos alfa-alcoholalcanmonocarboxílicos y/o de ácidos alfa, alfa-dialcoholalcanmonocarboxílicos con la siguiente fórmula empírica  $C_{12-14}H_{22-26}O_3$ , solos o en mezcla. Los ácidos  $C_9-C_{11}$  contenidos en el éster glicídico de los ácidos alfa-alcoholalcanmonocarboxílicos se basan en los trabajos precursores del Dr. H. Koch del Max-Planck-Institut für Kohlenforschung en Mülheim, República Federal Alemana. Según estos, los ácidos alfa-alcoholalcanónicos constituyen principalmente una mezcla de ácidos monocarboxílicos  $C_9$ ,  $C_{10}$  y  $C_{11}$ . Los ácidos están totalmente saturados y están muy fuertemente sustituidos en el átomo de carbono en posición alfa. No están presentes ácidos con dos átomos de hidrógeno en el átomo de carbono - alfa, y solo 6 a 7% de estos ácidos contienen un átomo de hidrógeno. Además, se presenta material cíclico (Deutsche Farben Zeitschrift Heft - 10/16 anualidad página 435).

379360



5 Para la utilización de los copolímeros según el invento en barnices de reacción, es necesario que el contenido de los ésteres glicidílicos de ácidos alfa-alcoholalcanmonocarboxílicos y/o de ácidos alfa, alfa-dialcoholalcanmonocarboxílicos asciende a 10 hasta 40% en peso, preferiblemente a 15 hasta 35% en peso, referido a la porción de sustancia sólida de material sólido en el copolímero. Cuando se emplea 10 a 20% en peso de ésteres glicidílicos de ácidos alfa-alcoholalcanmonocarboxílicos y/o de ácidos alfa, alfa-dialcoholalcanmonocarboxílicos en el copolímero, el contenido de grupos hidroxilo se encuentra entre 0,7 y 1,4% en peso. Si se emplean dichos copolímeros en combinación con los poliisocianatos, aparece una menor reticulación y por lo tanto mayor elasticidad de los barnices de reacción. De esta manera se logra un aumento de la elasticidad sin elevar el contenido de ésteres de ácido acrílico para el aumento de la elasticidad, lo cual tendría como consecuencia las desventajas ya enumeradas.

20 Los copolímeros que se pueden obtener según el procedimiento muestran al utilizarse en barnices de reacción, por consiguiente, todavía muy buenas propiedades anticorrosivas y buenos valores en ensayos de agua de exudación, pero la dureza superficial de película ha disminuido algo.

25 Si se emplea 20 a 40% en peso, preferiblemente 20 a 35% en peso de ésteres glicidílicos de ácidos alfa-alcoholalcanmonocarboxílicos y/o de ácidos alfa, alfa-dialcoholalcanmonocarboxílicos, referido a la porción de material sólido en el copolímero, para la combinación con

379360



5 poliisocianatos, los barnices de reacción obtenidos, a cau-  
sa del aumento de poliisocianatos, muestran mayores reti-  
culaciones y por lo tanto un aumento de la dureza super-  
ficial de película y también buenas estabilidades de las  
películas frente a productos químicos y al agua de exuda-  
ción; sin embargo, disminuye algo la elasticidad, pero es  
suficiente en el caso de la aplicación del barnizado so-  
bre sustratos rígidos. La disminución de elasticidad de-  
be lograrse cuando el barnizado es aplicado sobre substra-  
10 tos flexibles o extensibles, por ejemplo cuero, por uti-  
lización de hasta 25% en peso de ésteres de ácido acríli-  
co con un radical alcohol de 4 hasta 12 átomos de carbono.

15 La reacción para la preparación de los nuevos  
copolímeros tiene lugar haciendo reaccionar los grupos  
carboxilo de los componentes c) con los grupos glicidilo  
de los ácidos alfa-alcoholalcanmonocarboxílicos y/o de -  
los ácidos alfa, alfa-dialcoholalcanmonocarboxílicos, de  
tal modo que con formación de éster resulta un grupo hi-  
droxilo libre, que es necesario en la posterior utiliza-  
20 ción por ejemplo para la reticulación con los poliisocia-  
natos orgánicos. La reacción se completa en proporciones  
equivalentes entre los grupos carboxilo y los grupos gli-  
cidilo.

25 Los copolímeros preparados de este modo propor-  
cionan índices de acidez entre 2 y 6, y se prefieren los  
que están entre 2 y 4.

Estos nuevos copolímeros pueden ser utilizados  
en calidad de componente A en barnices de reacción jun-  
tamente con un componente de poliisocianato B.

30 En calidad de componente B se pueden emplear

9.3.70

379360



por ejemplo los siguientes poliisocianatos:

Toluilen-2,4-diisocianato, toluilen-2,6diisocia-  
nato, ciclohexilen-1,4-diisocianato, difenilmetan-4,4-dii-  
socianato, naftilen-1,5-diisocianato, 4,4-,4,2-trifenil-  
5 metantriisocianato, 1-(isocianatofenil)-etilisocianato o  
los xililendiisocianatos, diisocianatos sustituidos por  
flúor, etilénglicoldifeniléter-2,2'-diisocianato, dieti-  
lénglicol-difeniléter-2,2'-diisocianato, 1,1'-dinaftil-  
2,2'-diisocianato, bifenil-2,4'-diisocianato, bifenil-4,  
10 4'-diisocianato, benzofenon-3,3'-diisocianato, fluoren-  
2,7-diisocianato, antraquinon-2,6-diisocianato, piren-3,8-  
diisocianato, crisen-2,8-diisocianato, 1-metil-bencen-2,4,  
6-triisocianato, naftalen-1,3,7-triisocianato, bifenilme-  
tan-2,4,4'-triisocianato, trifenilmetan-4,4',4''-triisocia-  
15 nato, 3'-metoxihexan-diisocianato, octandiiso-omega,omega-  
diisocianato-1,4-dietilbenceno, omega,omega-diisocianato-  
1,4-dimetilnaftaleno, ciclohexan-1,2-diisocianato, 1-iso-  
propilbencen-2,4-diisocianato, 1-clorobencen-2,4-diisocia-  
nato, 1-fluorobencen-2,4-diisocianato, 1-nitrobencen-2,4-  
20 diisocianato, 1-cloro-4-metoxi-bencen-2,5-diisocianato,  
azobencen-4,4'-diisocianato, bencenoazonaftalen-4,4'-dii-  
socianato, difeniléter-2,4-diisocianato y difeniléter-4,4-  
diisocianato. En lugar de los poliisocianatos, pueden en-  
contrar utilización también compuestos que desprenden po-  
25 liisocianato, y además productos de reacción que contie-  
nen grupos isocianato de alcoholes polivalentes con polii-  
socianatos por ejemplo el producto de reacción de 1 mol  
de trimetilolpropano con 3 moles de toluilen-diisocianato,  
y además isocianatos trimerizados o polimerizados, tal co-  
30 mo se describen por ejemplo en la memoria de patente ale-

379360



mana 951.168.

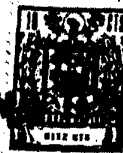
Además, se considera también un producto de -  
reacción de 1 mol de agua y 3 moles de hexametilendiiso-  
cianato con un contenido de NCO de 16 a 17%. Se prefiere  
5 especialmente el producto de reacción últimamente citado  
de agua y hexametilendiisocianato. El contenido de NCO  
del producto de reacción es para una solución al 75% en  
xileno/acetato de etilglicol.

La preparación de los nuevos copolímeros tiene  
10 lugar por polimerización en disolvente, haciendose reac-  
cionar los monómeros a) hasta c) y los ésteres glicidíli-  
cos d) en el recipiente de reacción conjuntamente con -  
los disolventes, los iniciadores, y eventualmente también  
en presencia de agentes de interrupción de cadena, discu-  
15 rriendo conjuntamente la reacción de condensación y la -  
reacción de polimerización. Una forma de realización pre-  
ferida consiste en disolver el éster glicidílico en el di-  
solvente y añadir a temperatura elevada - aproximadamente  
80 hasta 170°C - los monómeros a) hasta c) con los inicia-  
20 dores y agentes de interrupción de cade, y condensándolos  
y copolimerizándolos conjuntamente. En calidad de inicia-  
dores se pueden citar a modo de ejemplo: compuestos azoi-  
cos, compuestos peroxídicos, por ejemplo peróxido de ben-  
zoilo, hidroperóxido de cumal o peróxido de di-ter-butilo.  
25 Por utilización conjunta de agentes de interrupción de ca-  
dena, tales como mercaptanos y aldehidos se puede ajustar  
el grado de polimerización y por consiguiente las condi-  
ciones necesarias.

Se buscan viscosidades para concentraciones de  
30 resina de 50% en disolventes aromáticos, tales como por

9.3.70

379360



ejemplo tolueno o xileno, o en éter-ésteres, tales como por ejemplo acetato de etilglicol, de acuerdo con la escala Gardner-Holdt de K - Z<sub>4</sub>. Se prefiere el margen de viscosidades desde U hasta Z<sub>2</sub> a 20°C.

5 Preferiblemente, los nuevos polímeros deben poseer pesos moleculares de aproximadamente 5.000 a 20.000. Estos deben tener un contenido de grupos hidroxilo de 0,7 hasta 3,0, preferiblemente de 1,5 hasta 2,8% en peso. El contenido de grupos hidroxilo se refiere a la porción de  
10 sustancia sólida en el copolímero.

La reacción de los copolímeros A, que contienen grupos hidroxilo A, en el caso de la utilización en barnices de reacción, con los poliisocianatos orgánicos B - puede llevarse a cabo en este caso, según la finalidad de  
15 utilización de los productos de reacción, con 0,5 hasta 1,1 grupos NCO por grupos hidroxilo globales. La reacción se lleva a cabo preferiblemente de modo que esta presente el poliisocianato orgánico, referido al contenido de hidroxilo global de los componentes presentes en la mezcla  
20 de reacción por grupo hidroxilo, en una cantidad de 0,7 a 1,0 grupos isocianato.

Para la utilización de los nuevos copolímeros, se aplican las mezclas de copolímeros A que contienen - grupos hidroxilo y disolvente y de poliisocianato B de  
25 la manera más sencilla imaginable, por ejemplo por después de adición de agentes auxiliares conocidos, tales como agentes de igualación, pigmentos o colorantes, por pulverización, inmersión, colada, aplicación con brocha u otras medidas apropiadas, sobre los substratos correspondientes, y se secan las estructuras planas a la tempe-  
30

379360



5 ratura ambiente; en casos especiales, por ejemplo cuando  
se utilizan compuestos que desprenden isocianato, puede  
tener lugar un secado en estufa de los revestimientos, lo  
cual se ajusta en lo esencial a los substratos utilizados  
y a las exigencias establecidas por la práctica en cuento  
a los revestimientos. También puede ser ventajosa la uti-  
lización conjunta de resinas de melamina reactivas. Se -  
pueden añadir las resinas de melamina reactivas por ejem-  
plo en cantidades de 1 hasta 10% en peso, observándose -  
10 especialmente una elevación del brillo en la estructura  
plana.

15 En calidad de resinas de melamina reactivas, son  
utilizables monometilolpentametoximetilenmelamina, dimeti-  
lol-tetrametoxi-metilenmelamina o trimetilol-trimetoxime-  
tilenmelamina, solas o en mezcla.

20 En la utilización de los nuevos copolímeros en  
los barnices de reacción ya citados, la reacción y la -  
aplicación de las estructuras planas sobre el substrato  
tienen lugar en solución. Disolventes apropiados son por  
ejemplo éster etílico, éster butílico, éter-ésteres de -  
ácido acético, diacetato de dietilglicol, así como com-  
puestos aromáticos, tales como benceno, tolueno o xileno.  
La concentración de las soluciones puede oscilar dentro  
de amplios límites, y se ajusta en lo esencial a la solu-  
25 bilidad de los componentes. Preferiblemente, se utilizan  
soluciones con un contenido de sustancia sólida de 20 a  
80% en peso.

30 Para fines de utilización especiales son inte-  
resantes, no obstante, también soluciones de polímero con  
un menor contenido de grupos hidroxilo, lo que conduce a

379360

6



una reticulación más débil, por ejemplo para recubrimien-  
tos sobre substratos móviles. Tales copolímeros son mis-  
cibles con los poliésteres y otros poliéteres que contie-  
nen grupos hidroxilo usuales en la práctica, en cualquier  
5 proporción, y por lo tanto pueden ser mezclados con éstos.  
También los productos de reacción de tales mezclas con po-  
liisocianatos proporcionan revestimientos resistentes a  
los álcalis con propiedades similares a los ya descritos  
precedentemente, llamando la atención especialmente el -  
10 tiempo de secado relativamente rápido.

Los copolímeros que se pueden obtener según el  
procedimiento pueden ser empleados para la preparación de  
revestimientos o recubrimientos en los barnices de reac-  
ción ya citados junto con poliisocianatos sobre substratos  
15 de la más diferente índole, por ejemplo substratos porosos  
o no porosos, tales como velos textiles, cuero o materia-  
les sintéticos. Se ha de hacer resaltar especialmente la  
preparación de revestimientos sobre madera o metales. En  
cualquier caso, se obtienen revestimientos de elevado bri-  
20 llo, de gran dureza superficial, exentos de poros, elásti-  
cos y estables frente a los disolventes, que pueden ser  
tratados tanto con ácidos inorgánicos fuertes como tam-  
bién con lejías fuertes, sin que los revestimientos sean  
atacados incluso solo en un grado mínimo. Tales revesti-  
25 mientos muestran además una sobresaliente estabilidad fren-  
te a las condiciones climáticas y una sobresaliente resis-  
tencia al amarilleado.

Se ha de hacer resaltar especialmente que los  
revestimientos o recubrimientos así producidos sobre cha-  
30 pas de aluminio en calidad de barnizados de una única ca-

379360



pa, muestran una excelente resistencia de adherencia. Los  
revestimientos y recubrimientos pueden realizarse venta-  
josamente sobre aluminio, liberando de disolvente al re-  
vestimiento, después de la aplicación de los recubrimien-  
5 tos, por un tratamiento a temperatura de 40 a 50°C, duran-  
te aproximadamente 30 minutos, después de lo cual el re-  
cubrimiento o el revestimiento están presentes en un es-  
tado exento de pegajosidad, de modo que la superficie no  
admite o absorbe nada de polvo y tampoco es ya sensible  
10 contra impactos o contra otro tipo de presión mecánica,  
de modo que los objetos barnizados de esta manera pueden  
ser sometidos a un tratamiento posterior. Después de un  
endurecimiento de 3 a 4 días a la temperatura ambiente se  
alcanzan entonces las propiedades máximas. Por elevación  
15 de la temperatura de 120°C en 30 minutos, se alcanzan tam-  
bién las propiedades máximas.

Quando se utilizan los nuevos copolímeros en -  
barnices de reacción los componentes A y B son utilizados  
preferiblemente en las siguientes cantidades:

20 A.- 70 a 94% en peso de copolímero que contiene  
grupos hidroxilo, preparado a partir de

a) 38 a 70% en peso de estireno o alcohilesti-  
reno, cuyos grupos alcohol tienen 1 a 3 átomos de carbo-  
no o una mezcla de dichos grupos alcohol.

25 b) 0 a 25% en peso de ésteres de ácido acrílico  
y/o de ácido metacrílico que en el radical alcohol satu-  
rado contienen 1 a 12 átomos de carbono.

30 c) 3 a 15% en peso de un ácido monocarboxílico  
o dicarboxílico alfa,beta-etilénicamente insaturado,  
y por reacción con esterificación con

379360



5 d) 10 a 40% en peso de ésteres glicidílicos de ácidos alfa-alcohol-alcanmonocarboxílicos y/o de ácidos alfa, alfa-dialcoholalcanmonocarboxílicos con la siguiente fórmula empírica  $C_{12-14}H_{22-26}O_3$ , debiendo completarse las cantidades de los compuestos a) hasta d) hasta 100% en peso, y

B./ 6 a 30% en peso de poliisocianato orgánico, debiendo proporcionar A y B conjuntamente valores numéricos de 100% en peso.

10 Una forma de realización especial de la utilización abarca:

A. 75 a 90% en peso de copolímeros que contienen grupos hidroxilo preparados a partir de:

15 a) 45 a 60% en peso de estireno o viniltolueno.  
b) 0 a 20% en peso de acrilatos y/o metacrilatos de monoalcoholes saturados con 1 hasta 12 átomos de carbono.

c) 5 a 10% en peso de ácido acrílico o ácido metacrílico.

20 d) 15 a 35% en peso de ésteres glicidílicos de ácidos alfa-alcoholalcanmonocarboxílicos y/o ácidos alfa, alfa-dialcoholalcanmonocarboxílicos con la siguiente fórmula empírica  $C_{12-14}H_{22-26}O_3$ , debiendo completarse las cantidades de los compuestos a) hasta d) hasta 100% en peso, y

B./ 10 a 25% en peso de poliisocianato orgánico, debiendo proporcionar A y B conjuntamente valores numéricos de 100% en peso.

30 Una forma de realización especialmente preferida de la utilización abarca:

379360



A. 80 a 90% en peso de copolímeros que contienen grupos hidroxilo preparados a partir de:

a) 50 a 60% en peso de estireno.

b) 10 a 22% en peso de acrilato de butilo metacrilato de butilo.

c) 6,6% en peso de ácido acrílico u 8% en peso de ácido metacrílico.

d) 22% en peso de ésteres glicidílicos de ácidos alfa-alcoholalcanmonocarboxílicos y/o de ácido alfa, alfa-dietilalcanmonocarboxílico con la siguiente fórmula empírica  $C_{12-14}H_{22-26}O_3$ , debiendo completarse las cantidades de los compuestos a) hasta d) hasta 100% en peso, y

B. 10 a 20% en peso de triisocianato orgánico, que se había obtenido por reacción de 3 moles de hexametileno diisocianato y 1 mol de agua, debiendo proporcionar A y B valores numéricos de 100% en peso.

Ejemplo 1. Preparación del copolímero 1.

En un matraz equipado con agitador, refrigerador de reflujo y termómetro se calientan a 140°C 528 g. de xileno y 268 g. de ésteres glicidílicos de ácidos alfa, alfa-dialcoholalcanmonocarboxílicos con la siguiente fórmula empírica  $C_{12-14}H_{22-26}O_3$  con un equivalente de epóxido de 240 a 250, designados en lo que sigue solo como ésteres glicidílicos de ácidos alfa, alfa-dialcoholmonocarboxílicos, y se añade a esto de modo homogéneo una mezcla consistente en 452 g. de estireno, 80 g. de ácido acrílico y 12 g. de peróxido de di-ter-butilo en el espacio de dos horas, y se polimeriza y condensa durante aproximadamente 8 hasta 10 horas a esta temperatura. El producto proporciona un contenido de cuerpos sólidos de 60%, una

379360

8



viscosidad según Gardner-Holdt de X - Y de la solución al 60% en xileno, y un índice de acidez de 4,2. El contenido de grupos hidroxilo es de 2,3% en peso referido a la porción de sustancia sólida en el copolímero.

5

Ejemplo 2: Preparación del copolímero 2.

De la misma manera que se describe en la preparación del copolímero 1, se calientan a 145°C 528 g. de xileno y 181 g. de ésteres glicidílicos de ácidos alfa, alfa-dialcoholalcanmonocarboxílicos, y se añade de modo homogéneo en el espacio de dos horas la siguiente mezcla, consistente en 416 g. de estireno, 64 g. de ácido metacrílico, 139 g. de metacrilato de butilo y 10 g. de peróxido de di-ter-butilo, y se polimeriza y condensa conjuntamente la mezcla durante aproximadamente 9 hasta 11 horas con calentamiento a aproximadamente 140°C. El contenido de cuerpos sólidos es de 60,2%. La viscosidad, medida de acuerdo con Gardner-Holdt en xileno, es  $Z_1-Z_2$ . El índice de acidez alcanza un valor de 4,9. El contenido de grupos hidroxilo es de 1,56% en peso referido a la porción de sustancia sólida en el copolímero.

10

15

20

Ejemplo 3. Preparación del copolímero 3.

De la misma manera que se describe en el caso de la preparación del copolímero 1, se calientan a 140°C 528 g. de xileno, 180 g. de ésteres glicidílicos de ácidos alfa, alfa-dialcoholalcanmonocarboxílicos y se añade a esto en el espacio de dos horas homogéneamente la siguiente mezcla:

25

30

452 g. de estireno, 54 g. de ácido acrílico, 113 g. de acrilato de butilo y 10 g. de peróxido de di-ter-butilo.

379360

6 MAR



Después de polimerización y condensación conjuntas durante 8 hasta 10 horas a 140-150°C, el contenido de cuerpos sólidos de la solución es de 60,4%, mientras que el índice de acidez es de 3,6 y la viscosidad, medida en xileno según Gardner-Holdt, es de Y. El contenido de grupos hidroxilo es de 1,5% en peso referido a la porción de sustancia sólida en el copolímero.

Ejemplo 4.- Barniz de reacción a base de 80,3% en peso de copolímero (Ejemplo 1) y 19,7% en peso de triisocianato orgánico, ambos referidos al peso de cuerpos sólidos.

534 g. de copolímero 1 son empastados con 600 g. de dióxido de titanio (rutilo) 200 g. de xileno y 100 g. de acetato de etilglicol para formar un barniz. 150 g. del copolímero 1 pigmentado, 61,5 g. del copolímero 1 no pigmentado y 23,1 g. de una solución al 75% de un triisocianato con un contenido de NCO de 16,5-17%, disuelto en una mezcla de xileno/acetato de etil glicol 1:1, que se había obtenido por reacción de 3 moles de hexametildioisocianato y 1 mol de agua, son diluidos con xileno hasta una viscosidad apta para pulverización, y son aplicados sobre chapas de aluminio con un espesor de capa seca de 45-50  $\mu$  y son secados en aire. La carencia de pegajosidad se alcanza después de 30 a 40 minutos. La dureza de péndulo, medida de acuerdo con König (DIN 53.156) es, después de 3 días de 110 segundos, después de 7 días de 137 segundos, después de 14 días de 175 segundos, con almacenamiento a 20°C. La estabilidad frente al agua después de secado durante 4 días, a 20°C, sobre chapas de aluminio, es ensayada de la siguiente manera: Producción de un cor-

379360

6



te cruzado, subsiguiente calentamiento de la chapa a 60 hasta 70°C, y acción de agua caliente durante 10 a 15 minutos. Resultado: ningún hinchamiento en la sección en cruz, no es posible ninguna eliminación por rascado con la uña del dedo de la película todavía caliente. Una película sobre chapas de aluminio, secada en aire durante 10 días en el ensayo de agua de exudación a 50°C, después de 25 días, no muestra ninguna formación de ampollas. El brillo todavía se conserva totalmente.

5  
10 Ejemplo 5.- Barniz de reacción a base de 85% en peso de copolímero (Ejemplo 1) y 15% en peso de triisocianato orgánico, ambos referidos al peso del cuerpos sólidos.

15 534 g. del copolímero 1 son empastados con 600 g. de dióxido de titanio (rutilo), 200 g. de xileno y 100 g. de acetato de etilglicol, para formar un barniz.

20 150 g. del copolímero 1 pigmentado, 68,4 g. del copolímero 1 no pigmentado y 17,7 g. de una solución al 75% de un triisocianato con un contenido de NCO de 16,5-17% disuelto en una mezcla de xileno/acetato de etil glicol 1:1, que se había obtenido por reacción de 3 moles de hexametildisocianato y 1 mol de agua, son diluidos con xileno hasta una viscosidad apta para pulverización y son aplicados sobre chapas de aluminio o chapas de acero con un espesor de capa de película seca de 50-50  $\mu$  . y son secados en aire. El barnizado es secado en estufa a 130°C también en otro ensayo más. La dureza de péndulo de la película secada en aire a 20°C es, después de 3 días de 97, después de 7 días de 122 y después de 14 días de 145 segundos. La estabilidad frente al agua ensayada como en el

25  
30

379360

6 M



Ejemplo 1 aportó los siguientes resultados:

No son posibles ningún hinchamiento ni ninguna eliminación por rascado con la uña del dedo de la película todavía caliente.

5 Un barniz secado en estufa a 130°C en 30 minutos sobre una chapa de hierro fosfatada muestra, después de 60 horas, en lejía de lavado hirviente con un contenido de agente de lavado de 3% en peso y un margen de valores de pH de 10-13, habiendo sido cambiada la lejía durante un tiempo de ebullición de 60 horas 6 veces por lejía de lavado de nueva aportación, no mostró ninguna formación de ampollas ni ninguna disminución del brillo. las mejores resinas de acrilato autoendurecibles utilizadas para el mismo fin muestran ya después del tercer cambio de lejía de lavado en el ensayo de prueba, una película intensamente hinchada, mientras que después del cuarto cambio de lejía de lavado la película ya había sido destruída y se desprendía de la chapa.

20 Ejemplo 6.- Barniz de reacción a base de 84% en peso de copolímero (Ejemplo 2) y 16% en peso de triisocianato orgánico, ambos referidos al peso de cuerpos sólidos.

534 g. del copolímero 2 son empastados con 600 g. de dióxido de titanio (rutilo), 200 g. de xileno y 100 g. de acetato de etilglicol para formar un barniz.

25 150 g. del copolímero 1 pigmentado, 65 g. del copolímero 2 no pigmentado y 18 g. del triisocianato descrito en el Ejemplo 4 son diluídos con xileno, son aplicados por pulverización sobre chapas de aluminio, y son secados en aire así como secados en estufa a 130°C durante 30 minutos.

9.3.70

379360



La dureza de péndulo de la película secada en aire era, después de 2 días de 116, después de 7 días de 137, y después de 14 días de 161 segundos.

5 También en este caso la película secada en estufa a 130°C no mostraba, después de cambiar seis veces la lejía de lavado tal como se describe en el ensayo de prueba del Ejemplo 5, ninguna disminución de brillo ni ninguna formación de ampollas.

10 Ejemplo 7.- Barniz de reacción a base de 84% en peso de copolímero (Ejemplo 3) y 16% en peso de triisocianato orgánico, ambos referidos al peso de cuerpo sólidos.

267 g. del copolímero 3 son amasados con 300 g. de dióxido de titanio (rutilo), 100 g. de xileno y 50 g. de acetato de etilglicol para formar un barniz.

15 160 g. del copolímero pigmentado y 70 g. del copolímero 3 no pigmentado y 20 g. del triisocianato descrito en el Ejemplo 4 son diluidos con xileno hasta una viscosidad apta para pulverización, y son aplicados sobre chapas de aluminio y chapas de acero con un espesor de -  
20 capa de película seca de 45-50  $\mu$ , son secados en aire y también son secados en estufa a 130°C.

La dureza de péndulo del barniz secado en aire dió, a 20°C después de 3 días, un valor de 88, después de 7 días uno de 116 y después de 14 días de 153 segundos.

25 El barniz endurecido tenía, al endurecer en aire y al secar en estufa a 130°C, una embutición según Erichsen de 8 a 9 mm. sobre chapas de acero. Los barnices endurecidos totalmente sobre chapas de aluminio pueden ser curvados en 180° sin que se rompa el barniz.

30 Ejemplo 8.- Barniz de reacción a base de 76%



en peso de copolímero (Ejemplo 1) y 24% en peso de triisocianato orgánico, ambos referidos al peso de cuerpos sólidos.

5 100 g. del copolímero 1 pigmentado en el ejemplo 4, 38 g. del copolímero 1 no pigmentado y 21,5 g. de una solución al 67% de un triisocianato con un contenido de NCO de 11,5% disuelto en una mezcla de xileno/acetato de etilglicol 1:1, que se había obtenido por reacción de 3 moles de toluilendiisocianato y 1 mol de trimetilolpropano, son diluídos con una mezcla de xileno/acetato de etilglicol 1:1, son aplicados por pulverización sobre chapas de acero y son secados en estufa durante 30 minutos a 130°C.

15 La dureza de péndulo era de 198 segundos. La película mostraba buena elasticidad y buena dureza de uña. Además resultó una muy buena estabilidad frente a crema de calzado y lápices de labios.

Ejemplo 9.- Barniz de reacción a base de 70% en peso de copolímero, 22% en peso de triisocianato orgánico y 8% en peso de una mezcla de monometilol-pentametoximetilenmelamina y dimetilol-tetrametoximetilenmelamina.

20 150 g. del copolímero 1 pigmentado, 61,5 g. del copolímero 1 no pigmentado, 11,5 g. de una mezcla (aproximadamente de 80:20% en peso hasta 20:80% en peso) de monometilolpentametoximetilenmelamina y dimetiloltetrametoximetilenmelamina disuelta al 70% en acetato de etilglicol, y 29 g. del triisocianato descrito en el Ejemplo 4 son diluídos hasta viscosidad apta para pulverización con una mezcla de xileno y acetato de etilglicol, y son aplicados sobre chapas de acero con un espesor de capa de pe-

379360



lícula seca de 45-50 y son secados en aire.

Se repitió el ensayo, siendo secado en estufa entonces el barniz a 130°C en 20 minutos sobre chapas de acero. La película secada en aire y secada en estufa mostraba, después del endurecimiento total, una embutición de Erichsen de 7 a 8 mm., muy buenos resultados en el ensayo de pulverización de niebla y muy buenos resultados en la conservación del brillo después de exposición a las condiciones climáticas durante dos años en Florida.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Suiza, con fecha 27 de Mayo de 1969, bajo el número 7985/69 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

Los puntos de Invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1ª.- Procedimiento para la preparación de compuestos polihidroxílicos en forma de copolímeros que contienen grupos hidroxilo solubles a base de compuestos vinílicos y compuestos vinilaromáticos en disolventes inertes en presencia de iniciadores de polimerización, eventualmente agentes de interrupción de cadena,

30.11.72.

-23-



caracterizado porque se preparan estos por calentamiento a partir de a) 38 a 70% en peso de estireno o alcohilostireno, cuyos grupos alcohilo tienen 1 a 3 átomos de carbono o una mezcla de dichos grupos alcohilo; b) 0 a 25% en peso de ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico, que en el radical alcohol saturado contienen 1 hasta 12 átomos de carbono; c) 3 a 15% en peso de un ácido monocarboxílico o dicarboxílico alfa,beta-etilénicamente insaturado, y por reacción con esterificación con d) 10 a 40% en peso de ésteres glicidílicos de ácidos alfa-alcoholalcanmonocarboxílicos y/o ácidos alfa,alfa-dialcoholalcanmonocarboxílicos con la siguiente fórmula empírica:  $C_{12-14}H_{22-26}O_3$ , debiendo completarse las cantidades de los compuestos a) hasta d) hasta 100% en peso.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar por calentamiento a) 45 a 60% en peso de estireno o viniltolueno; b) 0 a 20% en peso de acrilatos y/o metacrilatos de monoalcoholes saturados con 1 hasta 12 átomos de carbono; c) 5 a 10% en peso de ácido acrílico o ácido metacrílico; d) 15 a 35% en peso de ésteres glicidílicos de ácidos alfa-alcoholalcanmonocarboxílicos y/o de ácidos alfa,alfa-dialcoholalcanmonocarboxílicos con la siguiente fórmula empírica:  $C_{12-14}H_{22-26}O_3$ , debiendo completarse las cantidades de los compuestos a) hasta d) hasta 100% en peso.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar por calentamiento a) 50 a 60% en peso de estireno; b) 0 a 10%

379360 -1



5 en peso de acrilato de butilo o metacrilato de butilo;  
c) 6,6% en peso de ácido acrílico u 8% en peso de ácido  
metacrílico; d) 22% en peso de ésteres glicídlicos de  
ácidos alfa-alcoholalcanmonocarboxílicos y/o de ácido  
alfa, alfa-dietilalcan monocarboxílico con la siguiente  
fórmula empírica:  $C_{12-14}H_{22-26}O_3$ , debiendo completarse  
las cantidades de los compuestos a) hasta d) hasta 100%  
en peso.

10 4.- Procedimiento según una cualquiera de las  
reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la prepa-  
ración tiene lugar por polimerización en disolvente,  
haciendose reaccionar los monómeros a) hasta c) y los  
ésteres de glicidilo d) en el recipiente de reacción  
conjuntamente con los disolvente, y los iniciadores  
15 eventualmente también en presencia de agentes de inte-  
rrupción de cadena transcurriendo conjuntamente la  
reacción de condensación y la reacción de polimeriza-  
ción.

20 5.- Procedimiento según una cualquiera de  
las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se  
disuelven los ésteres glicídlicos en el disolvente y  
se añaden a esto a temperatura elevada - aproximadamen-  
te 80 hasta 170°C - los monómeros a) hasta c) con los  
iniciadores y agentes de interrupción de cadena, y se  
25 condensa y polimeriza conjuntamente.

30 6.- Procedimiento según una cualquiera de las  
reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque se hace  
cesar la reacción tan pronto como los nuevos polímeros  
poseen pesos moleculares de aproximadamente 5000 a  
20.000 y tienen un contenido de grupos hidroxilo de 0,7

30.11.72.

-25-

379360



1972

hasta 3,0, preferiblemente 1,5 hasta 2,8% en peso, refiriéndose el contenido de grupos hidroxilo a la porción de sustancia sólida en el copolímero.

7.- Procedimiento para la preparación de compuestos polihidroxílicos.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, -1 DIC. 1972

p.a.

Alberto de Izaburu  
Patentes

TRR/-

30.11.72.

-26-

*[Handwritten signature]*