

401709¹

P. 50.604.-
Folio A/18.394

Inventor: COGF

401709



MEMORIA DESCRIPTIVA

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
CLASE _____

para solicitar PATENTE DE INVENCION en España

a nombre de COOK PAINT & VARNISH COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 1410 Knox, North Kansas City, Missouri,
64141, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA DISPERSION DE
COPOLIMERO" (Clase Internacional CO8g)

21.4.72

- 1 -

POOR
QUALITY

40-1709

-1 SEP



Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar una dispersión de copolímero formadora de película útil como una composición de recubrimiento.

Se conoce de la Memoria descriptiva de la Patente norteamericana núm. 3.365.414 la copolimerización de un monómero vinílico, libre de grupos funcionales hidroxílicos y carboxílicos, con un monómero acrílico o metacrílico teniendo un grupo funcional -OH ó -COOH, en presencia de un producto melamina alcoholada -formaldehído disuelto en un hidrocarburo alifático.

En esta referencia, así como en otras muchas referencias en esta técnica, es esencial un grupo funcional en un componente por lo menos del sistema copolímero. Esto es debido principalmente a que el grupo funcional es necesario para el enlace químico en el curado subsiguiente. Los grupos funcionales proporcionan también resistividad puntual a los disolventes y a los ácidos del producto curado.

Un problema que, sin embargo, ha preocupado largo tiempo a la industria es la tendencia de tales dispersiones a ondularse cuando se desecan sobre un substrato. Este fenómeno, conocido en la técnica como "cáscara de naranja" disminuye enormemente el acabado altamente esmaltado de un sistema termoestable. La invención proporciona una solución para este problema molesto.

La invención proporciona un procedimiento para preparar una dispersión de copolímero que tiene propiedades reológicas superiores que dan características mejoradas de fluidez y brillo y evitan el efecto de "cáscara de naranja"

401709

28



cuando se desecan sobre un substrato. La invención proporciona también una dispersión de copolímero que da un esmalte satisfactorio y en el cual la pérdida de reactividad de la dispersión de copolímero se compensa por la reactividad de un ingrediente añadido.

Las dispersiones tienen propiedades de resistencia al blanqueamiento por humedad superiores y un contenido mayor de sólidos comparadas con las dispersiones de la técnica anterior.

Se ha encontrado que puede formarse una dispersión estable de polímeros a partir de ciertos monómeros que no contengan grupos funcionales hidroxílicos o carboxílicos. Los monómeros se hacen reaccionar en presencia de un producto de reacción amina alcoholada-aldehído, de forma tal que el copolímero insoluble se asocia con el producto de reacción amina-aldehído y se mantiene así en un estado estabilizado, finamente disperso. El mecanismo por el cual ocurre este fenómeno no se comprende, ya que hasta ahora se pensó que era necesario un grupo funcional con objeto de efectuar la copolimerización.

La invención proporciona, por tanto, un procedimiento para preparar una dispersión de un copolímero, proceso que comprende la copolimerización de al menos dos monómeros etilénicamente insaturados, estando libre el monómero de grupos funcionales y siendo, por ejemplo, un acrilato o metacrilato de alcoholito, estireno, α -metil-estireno o acrilonitrilo, y realizándose la copolimerización en presencia de una solución del producto de reacción de una amina alcoholada-aldehído (con preferencia melamina-formaldehído) en un hidrocarburo esencialmente

401709



alifático.

5 Con preferencia, la amina-aldehído es un condensado de melamina butilada-formaldehído, aunque pueden usarse con ventaja derivados alcoholados obtenidos con alcoholes superiores o inferiores al butanol, por ejemplo, alcohol laurílico. Tales condensados son bien conocidos en la técnica de recubrimiento y pueden usarse procedimientos convencionales para prepararlos. En términos generales, los condensados de melamina alcoholada-formaldehído tienen 10 tolerancias relativamente altas para la nafta, esto es, superiores a 15 y con preferencia 200 y superiores.

15 El disolvente para el producto de reacción es un hidrocarburo esencialmente alifático en el cual los componentes del copolímero son insolubles. Disolventes aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno o naftas aromáticas son inadecuadas. Son disolventes adecuados los disolventes a base de hidrocarburos alifáticos saturados de cadena recta, ramificada o cíclicos, por ejemplo, heptano, iso-octano, nonano, decano y ciclohexano. Pueden incluirse 20 pequeñas cantidades de alcanoles, tales como alcohol butílico hasta alcohol laurílico. La cantidad de disolvente puede variar ampliamente, pero debe ser bastante para disolver todo el producto de reacción y proporcionar un medio de polimerización fácilmente manejable.

25 Puede usarse cualquier monómero etilénicamente insaturado que esté libre de grupos funcionales hidroxílicos y carboxílicos, o mezclas de tales monómeros. Son ejemplos los acrilatos y metacrilatos de alcohol (por ejemplo, acrilato de etilo, acrilato de 2-etil-hexilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de bu- 30

401709

28 AB



tilo), estireno, α -metilestireno y acrilonitrilo.

La cantidad de producto de reacción usada puede hacerse variar ampliamente, pero normalmente, la cantidad es del 5 al 50% en peso, siendo la cantidad total de los monómeros 95 a 50% en peso.

La copolimerización se lleva a cabo con ventaja añadiendo gradualmente la mezcla de monómeros y un catalizador adecuado de radicales libres (por ejemplo, azobisisobutilnitrilo, peróxidos tales como peróxido de lauroilo y peróxido de benzoilo e hidroperóxidos), a una solución calentada del producto de reacción en un disolvente. La temperatura de polimerización y el tiempo pueden variar ampliamente dependiendo de otras condiciones, pero son normalmente 30-85°C y 1-10 horas o más respectivamente.

El polímero disperso tiene normalmente un peso molecular de 50.000-150.000, aunque esto puede variar según se desee. La dispersión, que puede tener un contenido de sólidos de hasta 50-60%, es útil para fines de recubrimiento cuando se desee un sistema termoestable.

La invención se ilustra por los siguientes Ejemplos en los que partes y porcentajes son en peso, a no ser que se indique lo contrario.

EJEMPLO 1

(A) Se calentaron a reflujo melamina (17,2 partes), solución de butilformaldehído al 40% (56,4 partes), butanol (21,3 partes), xileno (5,05 partes) y nitrato de cobalto hexahidrato (0,05 partes) hasta que se obtuvo una viscosidad Gardner-Holdt de Y-Z. El contenido en sólidos de la resina fué 72% y su proporción formaldehído a mela-

401709



mina fué 5,5:1.

(B) Se agitó a 90°C bajo atmósfera de gas inerte la melamina de butilo-formaldehído (166,9 partes) en heptano (307 partes) y acetato de 2-etoxi-etilo (34,1 partes).

5 Se añadieron durante 3,5 horas metacrilato de metilo (408 partes), α -metilestireno (24 partes), metacrilato glicidílico (48 partes) y peróxido de benzoilo (6 partes). La mezcla se mantuvo a 90°C durante 2 horas y se enfrió a continuación a temperatura ambiente. La dispersión de polímero
10 resultante tenía viscosidad baja a 60% en sólidos. Cuando se coló sobre un substrato metálico y se desecó, la película resultante tenía propiedades útiles.

EJEMPLO 2

15 El producto (140 partes) obtenido en el Ejemplo 1 A en nafta (439 partes) se purgó con un gas inerte mientras se calentaba a 90°C. Se añadieron durante 3,5 horas con buena agitación metacrilato de metilo (320 partes), α -metilestireno (20 partes), metacrilato glicidílico (40 partes),
20 acrilonitrilo (20 partes) y peróxido de benzoilo (6 partes). La temperatura se mantuvo a 90°C durante dos horas adicionales y la dispersión resultante se enfrió entonces a temperatura ambiente para dar una dispersión de polímero muy limpia que fué formadora de película cuando se coló sobre vidrio y se desecó.
25

EJEMPLO 3

(A) Se pusieron a reflujo con agitación melamina (184,8 partes), solución de butil-formaldehído al 40% (551,4 partes),
30 butanol (216,1 partes), nitrato de cobalto (0,05 partes) y xileno (47,6 partes). Se separó el agua hasta que la tole-



rancia nafta ASTM fué 100-110. La viscosidad Gardner-Holdt de la resina fué U-V a 68% de no-volátiles. La proporción formaldehído a melamina fué 5:1.

5 (B) Este producto (272,6 partes) en nafta alifática (365,4 partes) y n-butanol (25 partes) se calentó a 90°C con agitación y bajo nitrógeno. Se añadieron durante 4,5 horas estireno (109,5 partes), acrilato de butilo (23,2 partes), acrilonitrilo (9,23 partes) y peróxido de benzoi-
10 lo (6 partes). El producto se mantuvo a 90°C durante dos horas más y se enfrió entonces a temperatura ambiente para dar una dispersión de partículas de polímero finamente divididas que eran capaces de formar una película a temperatura ambiente cuando se colaban o se pulverizaban sobre un substrato.

15 EJEMPLO 4

La resina melaima butilada-formaldehído (331,7 partes) del Ejemplo 3A en nafta (327,3 partes) y butanol (25 partes) se purgó con gas inerte mientras se calentaba a 90°C. Se añadió durante 4,5 horas a 85-90°C una mezcla de
20 monómero acrílico de metacrilato de butilo (94,5 partes), acrilonitrilo (76,5 partes), estireno (82,5 partes), α -metilestireno (46,5 partes) y peróxido de benzoi-
25 lo (10 partes) para dar una dispersión de baja viscosidad de partículas de polímero acrílico que era capaz de formar una película sobre un substrato.

EJEMPLO 5

El producto melamina-formaldehído (297,6 partes) del Ejemplo 1A en nafta (365,4 partes) se calentó a 90°C con agitación. Se añadieron durante 3,5 horas estireno (173,9

401709

28 ABR 1972



partes), acrilonitrilo (39 partes), acrilato de etilo (97,5 partes) y peróxido de benzoílo (3 partes). La mezcla se mantuvo a 90°C durante dos horas más para asegurar una conversión completa y el producto se enfrió a temperatura ambiente para dar una dispersión que era muy fina y caldosa y pudo ser colada y desecada para dar una película brillante y clara.

EJEMPLO 6

La resina melamina-formaldehido (241,5 partes) del ejemplo 1A, en un matraz de resina de tres bocas provisto de un agitador eficaz, un embudo de goteo, un termómetro y una fuente de gas inerte, se trató con un hidrocarburo iso-parafínico de cadena ramificada (417,9 partes) y se calentó a 90-95°C. Se añadieron durante 4 horas estireno (162,5 partes), acrilonitrilo (162,5 partes) y peróxido de benzoílo (6 partes), y la mezcla se mantuvo durante dos horas adicionales para asegurar la completa polimerización. Por enfriamiento se obtuvo una dispersión de polímero fina, caldosa no acuosa (contenido total de sólidos 50%), que produjo una película cuando se aplicó a un substrato y se desecó.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 16 de Agosto de 1971, bajo el número 176.369, 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 esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5

1º.- Un procedimiento para preparar una dispersión de copolímero, caracterizado por comprender la copolimerización de al menos dos monómeros etilénicamente insaturados, estando los monómeros libres de grupos funcionales, y llevándose a cabo la copolimerización en presencia de un producto de reacción amina alcoholada-aldehído en un hidrocarburo esencialmente alifático.

10

2º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el monómero es un acrilato o metacrilato de alcoholo, estireno, α -metilestireno o acrilonitrilo.

15

3º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la cantidad del producto de reacción es 5-50% en peso y la cantidad total de los monómeros es 95-50% en peso.

20

4º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el producto de reacción es un producto de reacción melamina alcoholada-formaldehído, preferentemente un producto de reacción melamina butilada-formaldehído.

25

MCE

401709

-1 SET



5º.- Un procedimiento para preparar una dispersión de copolímero

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 21 SET. 1972

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poderes

ALG

30.8.72
ASM