



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	432.959		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			16-12-74		

P.- 59.144

PATENTE DE INVENCION

JTM 3460/8

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	73.45047		17-12-73		Francia

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08F, C07D		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE DISPERSIONES NO ACUOSAS DE COPOLIMEROS VINILICOS Y ACRILICOS"

71	SOLICITANTE (S)
	COMPAGNIE DES VERNIS VALENTINE

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
185 Avenue des Gresillons, Gennevilliers, Altos del Sena, Francia.

72	INVENTOR (ES)
	Istvan Farkas.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	DON OSCAR DE ELXABURU FERNANDEZ



La presente invención concierne a nue
vos productos de condensación de melamina-formaldehído,
a su preparación, a su aplicación para la fabricación de
dispersiones no acuosas de altos polímeros, así como a
5 dispersiones, que son especialmente pinturas, así prepa-
radas.

Estos precondensados de aminoplastos
son productos nuevos resultantes de la condensación, en
un grado poco elevado, de la melamina con el formaldehi-
do y, ello, en condiciones particulares que se exponen
10 con detalle en lo que sigue. Tienen una tolerancia a los
hidrocarburos alifáticos inferior a 5: son del tipo reac-
tivo o muy reactivo.

Conforme a la invención, se preparan
15 tales productos de condensación de melamina-formaldehído,
calentando un mol de melamina con 3 a 6 moles de formalde-
hído. Se ha encontrado ventajoso efectuar esta reacción
en ausencia total de agua que no sea la engendrada por
las reacciones de condensación. Además, la presencia de
20 una cierta cantidad de metanol demuestra ser beneficiosa.
Esta preparación se efectúa en dos etapas, la primera en
medio alcalino y la segunda en medio ácido.

La proporción molar entre la melami-
na y el formaldehído está comprendida, como se acaba de
25 decir, entre 3 y 6, pero es preferible que esté compendi-



da entre 3 y 4.

La presencia de metanol en el curso de esta preparación, permite evitar la formación de aglomerados insolubles en medio ácido. La proporción de metanol podrá oscilar entre 10 y 30%, preferentemente entre 12 y 20%.

En la primera etapa de la reacción, la alcalinidad se crea preferentemente por una base orgánica, tal como una amina, por ejemplo la trietilamina, la dimetilanimilina, la piridina, etc. En la segunda etapa, se crea la acidez por medio de un ácido orgánico, tal como un ácido aromático, o por medio de un ácido mineral, tal como el ácido fosfórico.

Ya se conocía la preparación (cfr. patente francesa Nº 1.543.120), por copolimerización de las dispersiones de partículas de copolímeros estabilizadas por medio de un producto de condensación de la melamina con el formaldehído. Los productos de condensación de melamina-formaldehído utilizados a este fin, tenían tolerancias relativamente elevadas al disolvente nafta, en la línea de tolerancias superiores a 15.

Ahora bien, la solicitante ha demostrado que se obtienen dispersiones no acuosas, estables, de polímeros acrílicos o vinílicos, si se utilizan como estabilizadores los condensados de melamina-formaldehído



conforme a la invención, con los cuales se injertan dichos polímeros. Esta aplicación de los nuevos aminoplastos se puede efectuar siguiendo dos modos de ejecución. O bien se polimeriza en presencia de los condensados de melamina-formaldehído, o bien se injertan, sobre los condensados en cuestión, los polímeros preparados antes.

Según el primer modo de ejecución, los precondensados de melamina con formaldehído se calientan en la mezcla disolvente constituida por hidrocarburos alifáticos y disolventes hidroxilados, mezcla a la cual se ha añadido un iniciador y, después, se introduce poco a poco la mezcla de los monómeros acrílicos y vinílicos, a los que se han adicionado igualmente iniciadores, y se continúa, finalmente, calentando.

La temperatura a la cual se calienta la solución del precondensado de melamina-formaldehído es función, en el intervalo indicado, de la reactividad del precondensado.

Según el segundo modo de ejecución, se prepara primeramente el copolímero vinílico o acrílico, por polimerización en solución en un disolvente orgánico, en presencia de iniciadores y, después, se añade el precondensado de melamina-formaldehído, se mantiene durante un cierto tiempo a temperatura elevada y, finalmente, se añade una mezcla de hidrocarburos alifáticos y



se agita para crear el estado de dispersión.

La ventaja de este segundo modo de ejecución es que no obliga a tener compuestos hidroxilados en la parte de los disolventes.

5 Los hidrocarburos alifáticos que, eventualmente en mezcla con los compuestos hidroxilados, sirven de medio líquido para la preparación de las dispersiones no acuosas conformes con la invención, son hidrocarburos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos (en
10 cuyo caso se trata de hidrocarburos cicloalifáticos), de punto ebullición comprendido entre 70 y 200°C. Como hidrocarburos de este género se citan, por ejemplo, los alcanos, tales como el N-octano, el isooctano, el n-decano y el isodecano, así como los cicloalcanos, tales como el
15 ciclohexano. Se pueden utilizar aisladamente o en mezcla, especialmente en forma de destilados comerciales que tienen la zona de ebullición indicada, tales como el destilado C.

20 Conviene insistir sobre el hecho de que las dispersiones no acuosas de la invención pueden no contener disolventes aromáticos o no contener estos disolventes aromáticos más que en cantidades muy pequeñas, inferiores al 5% en peso.

25 Los disolventes hidroxilados que, en el primer modo de ejecución, deben acompañar a los hi-



21 ENE. 1975

drocarburos alifáticos, son alcoholes alifáticos de bajo peso molecular, preferentemente monoalcoholes, que contienen de 1 a 6 átomos de carbono, tales como n-propanol, isopropanol, n-butanol e isobutanol. Se pueden utilizar sólos o en mezcla de unos con otros. Su proporción, con relación a los hidrocarburos a los que están asociados, oscila entre 20 y 100%.

Los iniciadores son preferentemente, peróxidos e hidróperóxidos orgánicos, entre los cuales se pueden citar, especialmente, el peróxido de benzoylo, el dióxido de di-terbutilo y el hidróperóxido de cumilo, o incluso, sobre todo para el segundo modo de ejecución, iniciadores con carácter de radicales, entre otros los compuestos diazoicos, tales como el azo-bis-isobutironitrilo o el azo-bis-4,4'-(ciano-4 pentanoico). Gracias a su presencia, en el curso de la preparación de las dispersiones no acuosas, se produce un injerto de los copolímeros con el producto de condensación de melamina-formaldehido.

A fin de evitar que el polímero se vuelva demasiado viscoso, es indispensable que haya etileno en la mezcla de polimerización y que éste se halle en una proporción de 10 a 40% en peso con relación al conjunto de los monómeros de insaturación etilénica. Estos últimos son, por ejemplo, el acrilato de butilo, el acri-

21 FEB 1973

lato de hidroxil-2-propilo, el metacrilato de metilo, el ácido acrílico, el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, la acrilamida y/o la metacrilamida. Es esencial que, por lo menos uno de los comonomeros, tenga un grupo hidroxilo o carboxilo. Estos grupos -OH y -COOH juegan un papel en el injerto, durante o después de la formación del copolímero, y, asimismo, en la reticulación (curado) de la dispersión, cuando ésta se utiliza como pintura.

El disolvente orgánico en el seno del cual se efectúa, en el segundo modo de ejecución, la polimerización de los monómeros de insaturación etilénica, es un alcohol, tal como el isobutanol, el pentanol o el hexanol, un éster del ácido acético, tal como el acetato de butilo, el acetato de isobutilo o el acetato de etoxi-2 etilo, una cetona, tal como la metil-isobutil-cetona, la ciclohexanona o la etil-pentil-cetona, o un éter de glicol, tal como el éter etílico o butílico de etilenglicol.

Los productos de condensación de melamina formaldehído que han sido preparados conforme a la invención, tienen, entre otras, las ventajas siguientes sobre los productos del mismo género que se conocían anteriormente:

- 1) no tienen más que un débil olor a formaldehído;
- 2) su curado no necesita altas temperaturas;


21 ENERO 1975

3) cuando se utilizan en pinturas y barnices, proporcionan películas que no tienen defectos superficiales, tales como picaduras y descolgamientos.

4) Las películas así obtenidas tienen un brillo elevado;

5) las películas tienen una excelente resistencia a los agentes químicos, a la intemperie y al envejecimiento.

Las dispersiones no acuosas descritas aquí, pueden servir, entre otras cosas, después de la adición de pigmentos y de coadyuvantes usuales, como pinturas-esmalte para la industria, tal como para la industria de los aparatos electrodomésticos y para la industria de la construcción de automóviles. La estabilidad de estas dispersiones es comparable a la de las soluciones.

Los ejemplos siguientes, que se reparten en dos series, la primera concerniente a la preparación de los condensados de melamina-formaldehído y la segunda, a la preparación de las dispersiones no acuosas de altos polímeros, tienen como finalidad ilustrar la presente invención. Ni que decir tiene que, en cada uno de los ejemplos de la segunda serie, se puede utilizar, para preparar una dispersión no acuosa, uno cualquiera de los productos de condensación de melamina-formaldehído de los agentes de la primera serie, lo que viene a significar que



no se está limitado a la asociación explicada. Se entiende de que las partes y porcentajes están dadas en peso.

Preparación de los condensados de melamina-formaldehido

5

EJEMPLO I:

Los ingredientes utilizados son los

siguientes:

- | | | | |
|----|---|---|-----|
| | 400 partes de n-butanol, |) | |
| 10 | 100 partes de metanol, |) | (a) |
| | 100 partes de paraformaldehido de 96% |) | |
| | 0,5 partes de trietilamina |) | |
| | 126 partes de melamina de calidad técnica |) | (b) |
| | 0,5 partes de trietilamina |) | (c) |
| 15 | 0,8 partes de ácido para-toluensulfónico |) | (d) |
| | 2 partes de trietilamina |) | (e) |

20 Se calienta la parte (a) a una temperatura de 75 a 85°C, temperatura que se mantiene hasta que la mezcla se haya vuelto límpida, lo que exige alrededor de una hora.

Se añade, entonces, la parte (b) y se pone la mezcla a reflujo. Se mantiene el reflujo durante una hora.

25 Se añade la parte (c), al mismo tiempo

21 ENE



que se comprueba la evolución del pH. A este fin, se toma una pequeña muestra, cuya cantidad será tomada por unidad de masa (una parte), se añade una parte de una solución de azul de bromotimol al 1 o/oo en agua destilada

5 (el azul de bromotimol tiene un intervalo de viraje de pH 6,0 a pH 7,5, pasando su color del amarillo al azul), después, 1 parte de agua destilada, se agita convenientemente y, después de ello, la fase acuosa debe presentar una coloración azul. Se calienta a reflujo durante 2 horas.

10 Se añade, seguidamente, la parte (d). Se controla el pH como se ha indicado anteriormente, pero, esta vez, la fase acuosa debe presentar una coloración amarilla. Se mantiene a reflujo hasta que una muestra tomada para ensayo, vertida sobre vidrio, da una película límpida, después de enfriamiento.

15

Una vez alcanzado este estado, se expulsa el agua de la solución por arrastre con vapor, por medio de una mezcla de hidrocarburos alifáticos, cuyo intervalo de destilación está comprendido entre 70 y 100°C.

20 La totalidad del agua así recogida será de 220 a 230 partes. Seguidamente, se concentra bajo presión reducida, hasta que se haya alcanzado la viscosidad deseada y, después, se enfría hasta 50°C.

Para terminar, se añade la parte (e)

25 de manera que se obtenga una reacción básica al azul de -

21 ENE 1975



bromotimol (coloración azul).

EJEMPLO II

5 Los ingredientes utilizados en este ejemplo son los siguientes:

	400 partes de n-butanol)	
	100 partes de metanol)	
	120 partes de paraformaldehído al 96%)	(a)
10	0,5 partes de trietilamina)	
	126 partes de melamina de calidad técnica)	(b)
	0,5 partes de trietilamina)	(c)
	0,5 partes de ácido ortofosfórico)	(d)
	2 partes de trietilamina)	(e)

15

El modo de operación seguido aquí es el mismo que se ha descrito en el Ejemplo I.

EJEMPLO III:

20 Se opera exactamente de la misma manera que en el Ejemplo I, excepto que se utilizan 180 partes de paraformaldehído al 96%, en lugar de 120 partes. Dicho de otro modo, se utilizan, esta vez, 6 moles de HCHO por cada mol de melamina, mientras que en el ejemplo

25 I, la proporción molar entre el formaldehído y la mela-



mina era de aproximadamente 3:1.

DISPERSIONES NO ACUOSAS DE ALTOS POLIMEROS ESTABILIZADAS
POR UN CONDENSADO DE MELAMINA-FORMALDEHIDO.

5

EJEMPLO 1

Los ingredientes utilizados en este ejemplo son los siguientes:

- | | | | |
|----|---|---|-----|
| 10 | 215 partes de una solución, en n-butanol, de un condensado reactivo de melamina-formaldehido con 6 moles de formaldehido (cfr. ejemplo 3), solución que contiene 65% de materias no volátiles |) | |
| | 207 partes de isobutanol |) | (a) |
| 15 | 282 partes de una mezcla de hidrocarburos alifáticos, del tipo de los destilados o esencias minerales que tienen una zona de ebullición de 100 a 130°C. |) | |
| | 1 parte de peróxido de benzoílo |) | |
| 20 | 150 partes de acrilato de butilo |) | |
| | 102 partes de estireno |) | |
| | 50 partes de metacrilato de metilo |) | |
| | 100 partes de acrilato de hidroxí-2 propilo |) | (b) |
| | 8 partes de ácido acrílico |) | |
| 25 | 9 partes de peróxido de benzoílo |) | |
| | 4 partes de peróxido de di-ter-butilo |) | |

21 ENE. 1975

Se carga la parte (a) en el recipiente de reacción, se calienta a 90-95°C y, a las cinco horas aproximadamente, se añade la parte (b). Se conserva el conjunto a la temperatura indicada, durante una hora y media a dos horas después de haber terminado la adición. El contenido de extracto seco debe estar comprendido, entonces, entre 48 y 50%, y en caso contrario se efectúan nuevas adiciones de iniciadores.

5
10

EJEMPLO 2:

Se utilizan los mismos ingredientes que en el ejemplo precedente. Se introducen los constituyentes de la carga (a) en el recipiente de reacción, se calienta la mezcla a un ligero reflujo, es decir a una temperatura de aproximadamente 110 a 112°C y, después se añade la parte (b) en 5 horas aproximadamente. Se mantiene a reflujo durante una hora y media y después de terminada la adición. El contenido de extracto seco, es decir de materias no volátiles, contenido determinado por el método del baño María, es entonces de 48 a 50%.

15
20

25

14.1.75

21 ENE 1982

EJEMPLO 3

Se utilizan los ingredientes siguientes:

- | | | | |
|----|---|---|-----|
| 5 | 202 partes de una solución en n-butanol de un condensado reactivo de melamina-formaldehído, de 4 moles de formaldehído (cfr. ejemplo 2 anterior), solución cuyo extracto seco es de 70% |) | |
| | |) | |
| | |) | |
| | |) | |
| | |) | (a) |
| | 222 partes de isobutanol |) | |
| | |) | |
| 10 | 282 partes de una mezcla de hidrocarburos alifáticos que destilan entre 100 y 130°C |) | |
| | |) | |
| | 1 parte de peróxido de benzoílo |) | |
| | |) | |
| | 150 partes de acrilato de butilo |) | |
| | |) | |
| 15 | 102 partes de estireno |) | |
| | |) | |
| | 50 partes de metacrilato de metilo |) | |
| | |) | |
| | 100 partes de acrilato de hidroxí-2 propilo |) | (b) |
| | |) | |
| | 8 partes de ácido acrílico |) | |
| | |) | |
| | 9 partes de peróxido de benzoílo |) | |
| | |) | |
| 20 | 4 partes de dióxido de di-terbutilo |) | |

Se calienta la parte (a) a 90-95°C.

Seguidamente, se añade, en 5 horas aproximadamente, la parte (b), y se conserva el conjunto a la temperatura indicada durante una hora y media después de terminada la

25



adición. El contenido de materias no volátiles debe estar comprendido, entonces, entre 48 y 50%, o de lo contrario se efectuarán nuevas adiciones de iniciadores.

5

EJEMPLO 4 :

Se opera como se ha descrito en el Ejemplo 1 ó 2, utilizando un producto de condensación de melamina-formaldehído, de 3 moles de formaldehído, por 1 mol de melamina, tal como la utilizada en la preparación
 10 objeto del Ejemplo 1.

EJEMPLO 5 :

Los ingredientes utilizados en este ejemplo son los mismos que los del Ejemplo 1, pero el modo operatorio es diferente:
 15

	207 partes de isobutanol)	
	1 partes de peróxido de benzoílo)	(a)
	150 partes de acrilato de butilo)	
20	102 partes de estireno)	
	50 partes de metacrilato de metilo)	
	100 partes de acrilato de hidroxí-2 propilo)	(b)
	8 partes de ácido acrílico)	
	9 partes de peróxido de benzoílo)	
25	4 partes de peróxido de di-terbutilo)	



- 215 partes de una solución, en n-butanol,)
de un condensado reactivo de melamina-)
formaldehído, de 6 moles de formalde-) (c)
hído (cfr. ejemplo 3), solución que con)
tiene un 65% de materias no volátiles)
- 5 282 partes de una mezcla de hidrocarburos)
alifáticos del tipo de las esencias o) (d)
destilados minerales, que tienen un in)
tervalo de ebullición de 100 a 130°C.)

10 Se carga la parte (a) en el recipien-
te de reacción, se calienta a ligero reflujo, y se intro-
duce la parte (b) en aproximadamente 2 a 3 horas.

15 Se mantiene a reflujo durante 3 a 4
horas después de terminada la adición. Se obtiene así
una solución de polímero, cuyo contenido en extracto seco
es de 65 a 66%.

20 Se enfría la solución de polímero
a 80-90°C y se añade la parte (c). Se mantiene la tem-
peratura a 80-90°C, durante 1 a 2 horas. La finalidad de
este mantenimiento de la temperatura es efectuar un injer-
to entre el compuesto de melamina-formaldehído y el copo-
límico y asegurar, así, la estabilidad de la dispersión
final.

25 Se añade la parte (d) en una hora y
media y se agita el conjunto para crear un estado de dis-
persión.



EJEMPLO 6:

Los ingredientes son los mismos que para el ejemplo 3 y se sigue el modo de operación del ejemplo 5.

5

EJEMPLO 7:

Se utilizan los ingredientes del ejemplo 4 y se sigue el modo de operación del Ejemplo 5.

Los resultados obtenidos en los ejemplos 6 y 7 son particularmente ventajosos.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el 17 de Diciembre de 1973, bajo el N° 73.45047, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

REIVINDICACIONES

20

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,

25

14.1.75

- 17 -

son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Procedimiento de preparación de dispersiones no acuosas de copolímeros vinílicos y acrílicos, caracterizado porque se condensan de 3 a 6 moles de formaldehído con 1 mol de melamina calentando conjuntamente estos dos constituyentes, ejecutándose esta condensación en dos etapas, la primera en medio alcalino y la segunda en medio ácido, efectuándose la reacción en una
10 mezcla de alcoholes que comprende una fracción de alcoholes inferiores, tales como el metanol, suficiente para impedir la formación de aglomerados insolubles en medio ácido y en ausencia total de otra agua que la engendra por las reacciones de condensación, se elimina el
15 agua de condensación, se hace reaccionar después el precondensado así obtenido con una mezcla de monómeros acrílicos y vinílicos, sea calentando dicho precondensado en una mezcla disolvente constituida por hidrocarburos alifáticos de punto de ebullición preferentemente comprendido entre 70 y 200 y por disolventes hidroxilados, mezcla a la cual se ha añadido un iniciador e introduciendo poco a poco la mezcla de los monómeros acrílicos y
20 vinílicos, adicionada igualmente de iniciadores, prosiguiendo luego el calentamiento hasta la obtención del
25 grado de polimerización deseado, sea preparando primero



5 el copolímero vinílico y/o acrílico por polimerización en solución en un disolvente orgánico, en presencia de peróxidos o de iniciadores con carácter de radicales, añadiendo seguidamente el precondensado de melamina-formaldehído, manteniendo durante cierto tiempo a temperatura elevada, y, finalmente, añadiendo una mezcla de hidrocarburos alifáticos y agitando a fin de crear el estado de dispersión.

10 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque, en la preparación del precondensado, la proporción de metanol con relación a la mezcla de alcoholes es de 12 a 20% en peso.

15 3ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque, en el curso del calentamiento del precondensado, la mezcla disolvente constituida por hidrocarburos alifáticos y disolventes hidroxilados contiene una proporción de 20 a 100% de disolventes hidroxilados con relación a los hidrocarburos que están asociados a ellos.

20 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el disolvente orgánico en el seno del cual se efectúa la polimerización de los monómeros con insaturación etilénica, está constituido en su totalidad o en parte por un alcohol, tal como el isobutanol, el pentanol o el hexanol, un acetato, tal como el

25

acetato de butilo, el acetato de isobutilo o el acetato de etoxi-2-etilo, una cetona, tal como la metil-etil-cetona, la ciclohexanona o la etil-pentil-cetona, o un éter de glicol, tal como el éter etílico o butílico del etilenglicol.

5
5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utiliza, como iniciador con carácter de radical para los copolímeros vinílicos y/o acrílicos, un compuesto diazoico, tal como el azo-bis-isobutironitrilo o el azo-bis-4,'-(ciano-4-pentanóico).

10
6ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el producto de condensación de melamina-formaldehído empleado es un producto reactivo o muy reactivo cuya tolerancia a los hidrocarburos alifáticos es inferior a 5.

15
7ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque el producto de condensación de melamina-formaldehído empleado contiene todavía funciones metilol libres.

20
8ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque el iniciador es un peróxido orgánico, tal como el peróxido de benzoilo, el peróxido de diterc-butilo o el hi-

25

droperóxido de cumilo.

9ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque la mezcla de los monómeros contiene estireno.

5 10ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque la mezcla de los monómeros contiene un éster acrílico y/o metacrílico.

10 11ª.- Procedimiento de preparación de dispersiones no acuosas de copolímeros vinílicos y acrílicos.

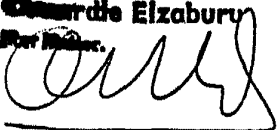
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

15

Madrid, 30. AGO. 1975

P.A.

Gerardo Elizaburu
Per. Indus.


24-8-76
JAR.

