

442925

PATENTE DE INVENCION
=====

Case No.25.957.
=====

Int. Cl.³ C08L 29/02

Int. Cl. C08L

Memoria Descriptiva
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES A BASE DE
POLIMEROS VINILICOS EN EMULSION

CONCEDIDA
16 ABR. 1977

Solicitante: AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana,
residente en Berdan Avenue, Township of Wayne, Es-
tado de New Jersey, EE.UU. de A.

5 La presente invención se relaciona con un procedimiento
para la producción de una composición de materia, que comprende
mezclar (A) de 3% a 98% en peso aproximadamente de una resina de
poliol de poliéter, diluible en agua, no iónica, que tiene un peso
molecular no mayor de aproximadamente 2.000, que tiene por lo me-
nos dos grupos hidroxí alcohólicos, que tiene de 80% a 10% en peso
aproximadamente de porciones moleculares hidrófugas y correspon-
dientemente de 20% a 90% en peso aproximadamente de porciones mole

442925

5 culares hidrófilas, (B) correspondientemente de aproximadamente 97%
a aproximadamente 2% en peso, en base a sólidos, de un polí-
mero de emulsión de vinilo acuosa que tiene un tamaño de
partícula entre aproximadamente 1.000 Å y 50.000 Å, que con-
tiene de aproximadamente 1% a aproximadamente 10% en peso,
de grupos reactivos funcionales seleccionados del grupo que
consiste en grupos hidroxilo, carboxilo, amida, ceto, metilol
y alcoximetilo, y (C) de aproximadamente 10% a aproximadamen-
te 85% en peso, en base al peso total de (A) y (B) de un
10 agente de entrecruzamiento de aminoplasto compatible que tie-
ne un peso molecular promedio no mayor de aproximadamente
1.500.

15 Según se utiliza aquí, la expresión porción molecu-
lar se refiere a una de las porciones en que se divide la
resina de poliol de poliéter. Estas porciones pueden ser
iguales pero no necesariamente son iguales.

20 La presente invención se encuentra en el campo de
mezclas de materiales poliméricos que son particularmente
útiles en el campo de recubrimiento como así también en la
producción de laminados de baja presión, adhesivos, compues-
tos de moldeo y resinas para el tratamiento de textiles. Las
composiciones de la presente invención comprenden una mez-
cla de ciertas resinas de poliol de poliéter, ciertos polí-
meros de emulsión de aceite en agua de vinilo acuosa y cier-
25 tos agentes de entrecruzamiento que pueden aplicarse como
un recubrimiento a partir de un medio acuoso sin las desven-

tajas anteriormente mencionadas. Los polioles de poliéter utilizados en la composición de la presente invención son compatibles con una amplia gama de polímeros de emulsión de vinilo hasta el grado en que el poliol de poliéter puede satisfacer la función del cosolvente orgánico sin los problemas inherentes de un solvente orgánico tal como volatilidad y toxicidad. El uso de los polioles de poliéter de la presente invención puede aumentar los sólidos de aplicación de la emulsión, eliminar el congelamiento de la emulsión, eliminar el craqueo de lodo de la emulsión, aumentar el flujo, reducir la formación de costra, aumentar el lustre y mejorar las características de aplicación de la emulsión. Del otro extremo del espectro, se ha observado que la adición de pequeños niveles de emulsión a los polioles de poliéter de la presente invención puede aumentar significativamente la resistencia al agua de la película depositada. Con la mayoría de las formulaciones, las mezclas del poliol de poliéter con el polímero de emulsión de vinilo tienen un mejor comportamiento total que cualquiera de los componentes tomados separadamente.

Mezclas de materiales resinosos han sido producidos y comercializados durante una pluralidad substancial de años. Los polímeros de vinilo en emulsión también son materiales poliméricos bien conocidos. Estos polímeros de emulsión son conocidos por su excelente comportamiento y han sido utili-

zados en aplicaciones de pintura para casas por cepillado. La aplicación de horneo industrial de emulsión por pulverización, recubrimiento por rodillo o aplicaciones de inmersión ha hallado una fuerte resistencia al uso debido a las dificultades de manipular las emulsiones. Los problemas generalmente reconocidos, en la utilización de emulsiones, son la formación de costra durante el almacenamiento, coagulación o congelamiento a bajas temperaturas, craqueo por lodo durante las aplicaciones, pobre flujo de los recubrimientos rociados y recubrimientos de bajo lustre, taponamiento de la pistola rociadora, secado sobre los rodillos de aplicación, y dificultades en el equipo de limpieza. Estas dificultades deben solucionarse de manera de utilizar el comportamiento excelente de un recubrimiento obtenido a partir de un sistema en emulsión. Se sabe que la adición de un solvente orgánico volátil puede solucionar algunos de estos problemas, y actualmente se utilizan para solucionar estos problemas solventes orgánicos tales como los glicoles, glicol éteres y alcoholes de elevada ebullición. Si bien es aceptable y necesario en un número de esas aplicaciones, estos cosolventes volátiles orgánicos crean un número de serios problemas de aplicación. Siendo volátiles, estos solventes orgánicos y cosolventes crean problemas de olor, contaminación y toxicidad. La cantidad que puede agregarse a la emulsión también está limitada al grado en que estos solventes crean

problemas de inflamabilidad y estabilidad.

Las composiciones de la presente invención están compuestas de tres (3) componentes esenciales. El primer componente es una resina de poliol de poliéter no iónica que contiene solamente átomos de carbono, hidrógeno, y oxígeno y opcionalmente un átomo de halógeno que tiene por lo menos dos grupos hidroxí alcoholícos y que tiene una pluralidad de porciones moleculares hidrófugas y una pluralidad de porciones moleculares hidrófilas. Estos polioles pueden prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto que contiene una pluralidad de grupos hidroxí con un óxido de alquileo. Estos compuestos que contienen una pluralidad de grupos hidroxí pueden ser compuestos aromáticos o compuestos cicloalifáticos. Estos compuestos polihidroxí pueden monoméricos o parte de una cadena de polímero de bajo peso molecular tal como un polímero de producto de reacción de fenol-formaldehído, muchos de los cuales son bien conocidos tales como el tipo de resina de Novolaca. Entre los compuestos monoméricos que pueden utilizarse para hacer la resina de poliol de poliéter utilizada en la presente invención están los compuestos de bisfenol tales como bisfenol A que es identificado como 4,4'-isopropiliden difenol que también es conocido como 4,4'-dihidroxidifenildimetilmetano, otro bisfenol es identificado como bisfenol F que es 4,4'-metilen difenol que también es conocido como 4,4'-dihidroxidifenilme-

5

10

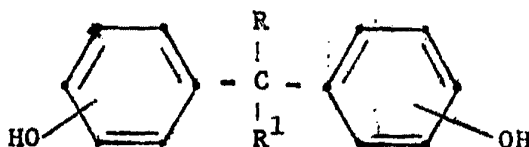
15

20

25

tano. Otros fenoles polihídricos que pueden utilizarse para preparar las resinas de poliálcool de poliéster no iónicas utilizadas en la presente invención son los fenoles dihidrónicos representados por la fórmula general:

5



10

en donde los grupos hidroxifenólicos pueden estar en una de las posiciones 2,2'; 2,3'; 2,4'; 3,3'; 3,4'; ó 4,4' en los núcleos aromáticos, y cada R y R¹ representa hidrógeno, un grupo alquilo, tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, s-butilo, pentilo, isopentilo, hexilo, isohexilo, y similares; un grupo cicloalquilo inferior, tal como un grupo ciclohexilo o ciclohexilo sustituido, por ejemplo, ciclohexilo, metil-, etil-, propil-, butil-, pentil- y hexil-sustituido, o un grupo aromático tal como fenilo, tolueno, xililo, y similares. Además, los anillos fenólicos pueden tener otros substituyentes además del grupo hidroxilo, por ejemplo, grupos alquilo inferior que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, es decir, grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, s-butilo y t-butilo, átomos de halógeno, es decir, flúor, cloro, bromo o yodo y similares.

15

20

25

Una lista ilustrativa pero de ninguna manera exhaustiva de fenoles dihidrónicos que están dentro de la fórmula gene-

ral incluyen 4,4'-dihidroxi-difenildimetilmetano (bisfenol A), 2,4'-dihidroxi-difeniletilmetano, 3,3'-dihidroxi-difenildietilmetano, 3,4'-dihidroxi-difenilmetilpropilmetano, 2,3'-dihidroxi-difeniletilfenilmetano, 4,4'-dihidroxi-difenilpropildifenilmetano, 4,4'-dihidroxi-difenilbutilfenilmetano, 2,2-dihidroxi-difenilditolilmetano, 4,4'-dihidroxi-difeniltolilmetilmetano y similares.

Dentro de los óxidos de alquileo que pueden hacerse reaccionar con los compuestos polihídricos tales como aquellos indicados anteriormente aquí están óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y óxidos olefínicos con una longitud de cadena de C_5-C_{18} , óxido de estireno, 4-oxatetraciclo[6.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}]undecan-9(10)-ol y compuestos monoepoxi similares derivados de hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos. Con la excepción de óxido de etileno todos los otros compuestos de óxido de alquileo imparten porciones moleculares hidrófugas al poli-ol.

Ilustrativo de los polioles de poliéter que pueden utilizarse como un componente en las composiciones de la presente invención están lo siguiente:

Estas ilustraciones demuestran la preparación de polioles de poliéter específicos. Estos ejemplos se indican primordialmente con el propósito de ilustración y cualquier enumeración específica de detalles contenidos en los mismos, no debe interpretarse como una limitación en el caso excepto

según se indica en las cláusulas adjuntas. En estos ejemplos todas las partes son en peso a menos que se indique lo contrario. Algunos de los poliéteres indicados seguidamente son comercialmente asequibles. Estos poliéteres se preparan de acuerdo con el método indicado para cada uno de los ejemplos ilustrativos que utilizan los reactivos recitados y los poliéteres tienen las propiedades también descritas:

Se preparó el poliéter A haciendo reaccionar 1 mol de bisfenol F (4,4'-metilen difenol) con 2 moles de óxido de propileno. El producto de reacción así producido luego se hace reaccionar con 7 moles de óxido de etileno. El producto resultante tiene una viscosidad de 1650 centipoises y un número de hidroxilo de 225. El peso molecular del producto es aproximadamente 500. Este producto tiene aproximadamente 49% de porciones moleculares hidrófilas y aproximadamente 51% de porciones moleculares hidrófugas. El poliéter A es un líquido.

El poliéter B se preparó haciendo reaccionar 3 moles de fenol bajo condiciones ácidas con 2 moles de formaldehído. El producto resultante luego se hace reaccionar con 9 moles de óxido de etileno. El poliéter resultante tiene una viscosidad de 11.700 centipoises, un número de hidroxilo de 244 y una funcionalidad de 3. El poliéter B tiene un peso molecular de aproximadamente 680. Este producto tiene aproximadamente 56% de porciones moleculares hidrófilas y aproxima-

damente 44% de porciones moleculares hidrófugas. El poliéter B es un líquido.

5 El poliéter C se prepara haciendo reaccionar 1 mol del producto de reacción de fenol y formaldehído de poliéter B en sucesión con 3 moles de óxido de etileno y luego con 3 moles de óxido de propileno. El poliéter resultante tiene una viscosidad de 132.000 centipoises y un número de hidroxilo de 291. El peso molecular es aproximadamente 570. Este producto tiene aproximadamente 22% de porciones moleculares hidrófilas y aproximadamente 78% de porciones moleculares hidrófugas. El poliéter C es un líquido.

15 El poliéter D se prepara haciendo reaccionar 1 mol de bisfenol A (4,4'-isopropilidén difenol) con 6 moles de óxido de etileno. El producto resultante tiene una viscosidad de 2.840 centipoises y un número de hidroxilo de 215. El peso molecular del poliéter D es aproximadamente 520. Este producto tiene aproximadamente 54% de porciones moleculares hidrófilas y aproximadamente 64% de porciones moleculares hidrófugas. El poliéter D es un líquido.

20 El poliéter E se prepara haciendo reaccionar 1 mol de bisfenol A hidrogenado con 10 moles de óxido de etileno. El producto tiene un peso molecular de 601, un número de hidroxilo de 158 y es un sólido. El poliéter contiene aproximadamente 65% de porciones moleculares hidrófilas y 35% de porciones moleculares hidrófugas.

25

5 El poliéter F se prepara haciendo reaccionar 1 mol de bisfenol A con 10 moles de óxido de etileno para producir un producto líquido que tiene un peso molecular de 679. El número de hidroxilo es 154. El poliéter E contiene aproximadamente 66% de grupos hidrófilos y 34% de grupos hidrófugos.

10 El poliéter G se prepara haciendo reaccionar 1 mol de bisfenol A con aproximadamente 21 moles de óxido de etileno para producir un sólido ceroso que tiene un peso molecular de aproximadamente 1150 y un número de hidroxilo de 98. El poliéter contiene aproximadamente 80% de grupos hidrófilos y aproximadamente 20% de grupos hidrófugos. Este poliéter es soluble en agua.

15 El poliéter H se prepara haciendo reaccionar 1 mol de poliéter E con 12,5 moles de óxido de etileno para producir un sólido ceroso duro que tiene un peso molecular de 1300, un número de hidroxilo de 88, y contiene aproximadamente 80% de porciones moleculares de óxido de etileno hidrófilas y aproximadamente 20% de porciones moleculares hidrófugas.

20 El poliéter I se prepara haciendo reaccionar 1 mol de bisfenol A con 6 moles de óxido de propileno y 12 moles de óxido de etileno. El producto resultante tiene un número de hidroxilo de 100 y un peso molecular de aproximadamente 25 1140. Este producto tiene 47,8% de porciones moleculares hi-

drófilas y 52,2% de porciones moleculares hidrófugas. Este poliéter es normalmente líquido.

5 La cantidad de las resinas de poliol de poliéter no iónicas utilizadas como componente (A) en las composiciones de la presente invención pueden variarse entre 3% a aproximadamente 98% en peso, en base al peso total de la resina de poliol de poliéter y los sólidos de polímero de emulsión de vinilo acuosa. Estos polioles de poliéter deben tener un peso molecular promedio entre aproximadamente 300 y aproximadamente 2.000. Por lo mismo, (B), el polímero de emulsión de vinilo acuosa, utilizado con la resina de poliol de poliéter está presente en una cantidad correspondientemente de aproximadamente 97% a aproximadamente 2%, en peso, en base a sólidos con relación al peso total de (A) y (B) a ser utilizadas. Cualquiera sean los porcentajes utilizados, el porcentaje total de los dos componentes será de 100%.

15 Además de los polioles de poliéter hechos por simple injerto de óxidos de alquileo a materiales difenólicos (o polifenólicos), también pueden utilizarse estructuras más complejas. Por ejemplo, pueden hacerse materiales de pesos moleculares superiores formando dímeros u oligómeros de polioles de bajo peso molecular por reacción con materiales reactivos de hidroxí difuncionales. Ejemplos de materiales reactivos difuncionales son diepóxidos tales como diglicidil éter y bisfenol A diglicidil éter o epihalohidrinatas tal

como epicloerhidrina. Para obtener material con un promedio de dos unidades de poliol por molécula, deben hacerse reaccionar con aproximadamente dos moles del poliol difuncional con aproximadamente un mol del agente de copulación difuncional. Dado que estos reactivos de copulación son materiales con características hidrófugas/hidrófilas muy diferentes la selección del más apropiado requerirá consideración del equilibrio hidrófugo/hidrófilo del polímero de poliéter involucrado y las propiedades finales deseadas.

5

10

También es factible aumentar el tamaño de la unidad hidrófuga copulando dos o más estructuras difenólicas hidrófugas o difenólicas hidrogenadas con un material reactivo difuncional tal como epihalohidrina o un diepóxido. El componente difuncional contribuye en cada caso a las características hidrófugas del poliol. Esto significa que el equilibrio hidrófugo/hidrófilo de un producto de reacción difuncional y un poliol de poliéter es desviado al lado hidrófugo. Un aumento en el contenido de polietilenglicol del poliol de poliéter puede utilizarse para lograr un producto de reacción con un compuesto difuncional que es menos hidrófugo.

15

20

25

Otra clase de poliéter/polioles que se usa es aquella en donde los residuos aromáticos han sido saturados por hidrogenación ya sea antes o después de la reacción de injerto con el óxido de alquileo. Tales componentes tienen

una combinación similar de bloques rígidos y flexibles pero
dado que están saturados, estos tienen una sensibilidad reducida a irradiación ultravioleta. La sensibilidad de muchos derivados de fenol aromáticos a irradiación ultravioleta es bien conocida.

El polímero de emulsión de vinilo acuosa utilizado como el componente (B) en las composiciones de la presente invención debe tener un tamaño de partícula entre aproximadamente 600 Å y 50.000 Å conteniendo aproximadamente 1% a 10%, en peso, de uno o más grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, carboxilo, amida, ceto, metilol y alcoximetilo. Estos grupos reactivos funcionales se hacen reaccionar con el agente de entrecruzamiento pero en algunos casos tal como en el grupo alcoximetilo es auto-reactivo. El resto del polímero de emulsión de vinilo puede consistir en un alquil éster de un ácido α, β -etilénicamente insaturado, un vinil éster, un vinil éter, estireno o estirenos substituidos en el anillo o en la cadena lateral, acrilonitrilo o acrilonitrilos substituidos, vinil cloruro, viniliden cloruro y similares. Obviamente, estos monómeros de vinilo adicionales pueden utilizarse solos o en combinación entre sí, en combinación con aquellos monómeros de vinilo que tienen los grupos reactivos funcionales anteriormente mencionados. La preparación del polímero de emulsión es convencional y los monómeros seleccionados se introducen en el

agua para formar una emulsión de aceite en agua utilizando un agente emulsionante y un catalizador apropiado que puede ser un catalizador de peróxido o un catalizador redox. En estas emulsiones el agua es la fase continua y es reemplazada con el poliol de poliéter al mezclar los dos componentes esenciales. El polímero de emulsión de vinilo, dispersado en el medio acuoso, puede agregarse directamente al poliol de poliéter y esta técnica es la preferida. Por otro lado, los monómeros seleccionados pueden polimerizarse en un sistema de aceite en agua y el agua eliminarse del material polimérico y el material polimérico así preparado puede luego disolverse o dispersarse en el poliol de poliéter.

Los monómeros del polímero de emulsión de la presente invención dependerán de la aplicación final y el comportamiento requerido para el sistema de recubrimiento. Por ejemplo, si se desea una flexibilidad y blandura extrema en el sistema de recubrimiento, se seleccionará como un monómero los alquil ésteres de ácido α, β -etilénicamente insaturado o vinil éter o vinil ésteres que contienen más de dos carbonos en el grupo alquilo alifático. Una flexibilidad extrema es una propiedad deseada en aplicaciones de arrollamiento y la blandura es deseada en aplicaciones textiles. Ejemplos de tales monómeros son etil acrilato, propil acrilato, butil acrilato, isobutil acrilato, 2-etilhexil acrilato, lauril acrilato y similares. Entre los vinil éteres que

5 pueden utilizarse están los etil vinil éteres, butil vinil éteres y similares. Los vinil ésteres incluyen vinil propionato, vinil acetato y similares. Los monómeros, naturalmente, también tienen que seleccionarse en base a su reactividad entre sí. Para la mayoría de las aplicaciones de recubrimiento sobre madera o metal, el solo uso de un monómero modificador blando no es satisfactorio ya que las películas así preparadas aún si se entrecruzan apropiadamente son de una consistencia blanda y gomosa. Los monómeros blandos en tal situación son por lo tanto, utilizados en combinación con monómeros duros que otorgan un refuerzo de polímero más rígido. Ejemplos de tales monómeros duros son estireno, vinil tolueno, t-butil estireno, α -metil estireno, metil metacrilato, metil acrilato, vinil acetato, vinil cloruro, viniliden cloruro, y similares. Estos monómeros duros pueden utilizarse ya sea solos o en combinación entre sí y para películas de dureza intermedia, monómeros duros o mezclas de los mismos pueden utilizarse con uno o más de los monómeros blandos. Los polímeros de emulsión de vinilo que contienen grupos carboxilo se preparan polimerizando monómeros ácidos polimerizables tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido cinámico, ácido β -benzoil acrílico, y ácidos policarboxílicos de la clase de α, β -etilénicamente insaturada tales como maleico, fumárico, itacónico, mesacónico, 20 aconítico, y los ácidos halogenados tales como ácido 25

maleico halogenado o más específicamente ácido cloromaleico y similares. Siempre que estén disponibles, pueden utilizarse los anhídridos de estos ácidos. Estos ácidos y/o sus anhídridos pueden utilizarse ya sea solos o en combinación entre sí. Estos materiales ácidos pueden copolimerizarse o polimerizarse con otros monómeros que no contienen grupos carboxilo tales como metil acrilato, etil acrilato, propil acrilato, butil acrilato, decil acrilato, lauril acrilato, metil metacrilato, etil metacrilato, butil metacrilato, heptil metacrilato, decil metacrilato, propil crotonato, butil crotonato, nonil crotonato y similares.

Si se desea, se puede modificar los copolímeros básicos de la presente invención copolimerizando con los mismos uno o más monómeros polimerizables diferentes pero la cantidad de estos monómeros diferentes, dependiendo de sus características no debe ser tan grande como para detraer de las características aniónicas del material polimérico acrílico. En este sentido se podrían utilizar tales compuestos polimerizables como estireno, orto-, meta- o para- alquil estirenos tales como o-, m-, o p-metil, etil, propil, y butil estirenos, 2,4-dimetil estireno, 2,3-dimetil estireno, 2,5-dimetil estireno, vinil naftaleno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, estirenos de cadena lateral o anillo de halógeno, tales como a-cloro estireno, orto-, meta- o para- cloroestirenos, 2,4-dicloroestireno, 2,3-dicloroestireno, 2,5-dicloro-

estireno, 2,5-dicloroestireno, o los estirenos de cadena lateral de alquilo tales como α -metil estireno, α -etil estireno, y similares. Adicionalmente, se podrían utilizar tales monómeros de vinilo polimerizables como acrilamida, metacrilamida, etacrilamida, N-t-butilacrilamida y similares.

Si se desea incorporar porciones moleculares de monómeros polimerizables que contienen un grupo hidroxilo alcohólico en la cadena de copolímero básica se podría producir un material polimérico aniónico de esta descripción polimerizando el ácido carboxílico α, β -etilénicamente insaturado y el alquil éster de ácido carboxílico α, β -etilénicamente insaturado con un monómero de vinilo polimerizable que contiene un grupo hidroxilo alcohólico tal como los hidroxilo alquil ésteres de ácido monocarboxílico α, β -etilénicamente insaturado tal como los hidroxilo alquil ésteres de ácido acrílico, ácidos metacrílicos, etacrílicos y ácido acrílico cloro sustituido y los otros halo-sustituidos. Estos ésteres pueden ya sea tener un grupo hidroxilo primario o secundario. Ilustrativos de los tipos de compuestos que pueden utilizarse como comonómeros para preparar el material polimérico aniónico son 2-hidroxietil acrilato, 2-hidroxipropil acrilato, 3-hidroxipropil acrilato, 2-hidroxibutil acrilato, 8-hidroxioctil acrilato, 2-hidroxietilmetacrilato, 5-hidroxihexilmetacrilato, 6-hidroxioctilmetacrilato, 8-hidroxioctilmetacrilato, 10-hidroxidecilmetacrilato, 3-hidroxipropil cro-

tonato, 4-hidroxiamil crotonato, 5-hidroxiamil crotonato, 6-hidroxihexil crotonato, 7-hidroxiheptil crotonato, 10-hidroxi-decil crotonato, y similares. Estos hidroxi ésteres pueden utilizarse ya sea solos o en combinación entre sí con otros monómeros de vinilo polimerizables desprovistos de cualquier grupo hidroxi alcohólico incluyendo aquellos indicados anteriormente aquí en la descripción de los monómeros que contienen grupo carboxilo. Adicionalmente, se podrían utilizar otros monómeros de vinilo polimerizables que contienen hidroxilo tales como metilolacrilamida, metilolmetacrilamida, y similares.

Las composiciones de la presente invención contendrán como tercer componente esencial (C) un agente de entrecruzamiento de aminoplasto compatible dado que las composiciones totales son particularmente útiles como composiciones de recubrimiento y son sobresalientemente atractivas para este propósito ya que pueden utilizarse sin ningún solvente, particularmente sin ningún solvente orgánico. La cantidad del agente de entrecruzamiento de aminoplasto compatible utilizado con los componentes (A) y (B) puede variarse entre 10% y 85%, en peso, en base al peso total de la mezcla del poliol de poliéter y los sólidos de polímero de emulsión de vinilo. Estos agentes de entrecruzamiento son reactivos con los grupos reactivos funcionales del polímero de emulsión y con los grupos hidroxilo del poliol de poliéter. La gama

preferida del agente de entrecruzamiento de aminoplasto está entre 15% a aproximadamente 50%, en peso, en la misma base.

5 Los agentes de entrecruzamiento de aminoplasto utilizados en la presente invención pueden estar ya sea alquilados o no alquilados. Deben estar alquilados cuando se utilizan en composiciones de recubrimiento pero para otro uso tal como en operaciones de laminado; adhesivos y composiciones de moldeo entre otras están preferiblemente no alquilados.

10 Los agentes de entrecruzamiento de aminoplasto alquilados pueden prepararse haciendo reaccionar una urea con un aldehído tal como formaldehído y luego alquilando dicho producto de reacción de urea-formaldehído con un alcohol inferior tal como metanol, etanol, propanol o butanol. Además,
15 de urea en sí, se podrían utilizar etilenurea, tiourea, urón y similares.

Adicionalmente, se podrían utilizar productos de reacción de aldehído de amino-triacina que también han sido alquilados con alcoholes comparables. En este sentido, se
20 dirige la atención a la patente estadounidense N° 2.197.357 que describe una pluralidad substancial de amino-triacinas que han reaccionado con aldehídos que luego son alquiladas por reacción con una pluralidad substancial de compuestos que contienen un grupo hidroxilo alcohólico. Dicha patente da
25 a conocer una pluralidad de guanaminas tales como formogua-

namina y acetoguanamina que pueden utilizarse para formar
agentes de entrecruzamiento de aminoplasto alquilados compa-
tibles. Estos agentes de entrecruzamiento pueden ser, y pre-
feriblemente son, monoméricos. Ilustrativo de tal agente de
5 entrecruzamiento de aminoplasto monomérico es la hexaquis
(metoximetil)melamina. Este compuesto monomérico puede pre-
pararse mediante una pluralidad de diferentes procedimientos
tales como aquellos indicados en las patentes estadouniden-
ses Nos. 2.918.452; 2.998.410 y 2.998.411. Pueden utilizar-
10 se éteres no mezclados de las polimetilol triacinas como
así también éteres mezclados tales como las tetraquis(al-
coximetil)benzoguanaminas que se dan a conocer en la paten-
te estadounidense N° 3.091.612. Éteres mezclados de otras
triacinas se dan a conocer en la patente estadounidense N°
15 2.454.495. Una disertación prolongada de éteres totalmente
mezclados de hexametilol melamina se señala en la patente
estadounidense N° 3.471.388. Las resinas de melamina no al-
quiladas se describen en la patente estadounidense N°
2.260.239.

20 Además de la familia de urea y de la familia de
triacina de agentes de entrecruzamiento de aminoplasto al-
quilados, también se podría utilizar uno de los productos
de reacción de anilina-formaldehído, una pluralidad de los
25 cuales son comercialmente asequibles. Estos productos de
reacción de anilina deben estar limitados al uso en aque-

llas composiciones en donde colores más oscuros no son objetables.

Además de utilizar estos agentes de entrecruzamiento en el estado monomérico, también se puede utilizar polímeros
5 bajos de estos productos de reacción tales como dímeros, trímeros, tetrameros y similares. Generalmente se prefiere utilizar un agente de entrecruzamiento que tiene un peso molecular promedio que no excede a aproximadamente 1.500.

Si se desea que estos agentes de entrecruzamiento
10 sean diluibles en agua, se utiliza preferiblemente metanol como el agente alquilante. Estos agentes de entrecruzamiento de aminoplasto pueden utilizarse ya sea solos o en combinación entre sí. En cualquier caso, las proporciones en peso permanecen iguales.

15 Las composiciones de la presente invención son composiciones de recubrimiento que pueden utilizarse, como se indicó anteriormente aquí, sin ningún solvente orgánico, solvente que tendería a contaminar la atmósfera con la evaporación del solvente orgánico del recubrimiento. Cuando se
20 aplica como un recubrimiento no diluido a un substrato tal como un panel de acero de fosfato de hierro rociando y luego horneando, los tres componentes esenciales reaccionan entre sí para formar un recubrimiento termoestabilizado o entrecruzado sobre el substrato. Debido a que cada uno de es-
25 tos componentes frecuentemente es soluble en agua y casi in-

variablemente dispersable en agua, estas composiciones pueden diluirse con agua hasta cualquier contenido de sólidos deseado. Si se desea un recubrimiento claro, la mezcla de los tres componentes esenciales puede utilizarse directamente sobre el sustrato. Sin embargo, pueden prepararse recubrimientos pigmentados mediante el uso de pigmentos convencionalmente obtenibles tales como dióxido de titanio, óxido de hierro, pigmento rojo y similares. Estas composiciones son útiles como composiciones de recubrimiento para metal, madera, plásticos, textiles, papel, vidrio y similares. Estas composiciones pueden aplicarse por rociado, inmersión, recubrimiento por rodillo o técnicas de cepillado.

Los polímeros de emulsión de vinilo utilizados en la presente invención son comercialmente obtenibles de una pluralidad de fuentes en muchas variedades diferentes. Algunos de estos polímeros de emulsión de vinilo se caracterizan como materiales poliméricos puros es decir, que solo contienen el material polimérico dispersado en el medio acuoso generalmente con un agente neutralizante o agente tensioactivo. Sin embargo, algunos de estos polímeros de emulsión de vinilo contienen reactivos adicionados tales como agentes de entrecruzamiento de aminoplasto, y al utilizar estos últimos materiales en una composición con un agente de entrecruzamiento de aminoplasto agregado adicional, la cantidad del agente de entrecruzamiento presente en el polímero de emul-

sión de vinilo debe tomarse en cuenta cuando luego se introduce el agente de entrecruzamiento agregado separadamente.

Estos polímeros de emulsión de vinilo pueden fácilmente prepararse mediante procedimientos bien conocidos tales como aquel señalado anteriormente aquí.

Procedimiento para preparar una emulsión de vinilo

En un recipiente de reacción apropiado equipado con termómetro, agitador, entrada de nitrógeno y tubos de salida, condensador de reflujo y embudo cuentagotas se introducen 63,72 partes de agua, 1,20 partes de dioctil sulfosuccinato (un tensioactivo), 0,05 parte de persulfato de amonio y 0,03 parte de bicarbonato de sodio. En el embudo cuentagotas, que se sella con relación al recipiente de reacción, se introducen 22,75 partes de butil acrilato, 10,50 partes de estireno y 1,75 partes de ácido acrílico. La carga monomérica se mezcla totalmente en el embudo cuentagotas. El contenido de recipiente de reacción se agita a 350 rpm y se calienta a 60°C. Luego se agrega 10% de la mezcla de monómero al recipiente de reacción desde el embudo cuentagotas. El calentamiento se continúa hasta 85°C y luego se comienza una adición adicional de los monómeros desde el embudo cuentagotas al recipiente de reacción. La temperatura se mantiene entre aproximadamente 80°C y 90°C a todo momento en el recipiente de reacción. Toda la mezcla de monómero se agrega eventualmente en cantidades incrementales durante un pe-

ríodo de aproximadamente 1/2 a 1 1/2 hr! Al completarse la adición de los monómeros el contenido de recipiente de reacción se calienta a 90°C-95°C durante aproximadamente 15 a 30 min o hasta que no es evidente ningún reflujo adicional. La emulsión se enfría a temperatura ambiente y se esfuerza a través de estopilla de algodón y luego está listo para ser agregado al poliol de poliéster.

De manera de que el concepto de la presente invención pueda ser más completamente entendido, se proporciona los siguientes ejemplos en donde todas las partes son partes en peso a menos que se indique lo contrario. Estos ejemplos se proporcionan principalmente con el propósito de ilustración y ninguna enumeración específica de detalles contenidos en el mismo debe interpretarse como una limitación en el caso excepto como se indica en las cláusulas adjuntas.

Ejemplo 1

En un recipiente de mezclado apropiado, se introducen 100 partes de un tetrapolímero de emulsión acrílica entrecruzable comercialmente asequible (60% de sólidos) de butil acrilato, estireno, ácido acrílico, β -hidroximetil metacrilato que contiene 40% en peso de una resina de urea-formaldehído metilada como un agente de entrecruzamiento, 6 partes de poliéster D y 6 partes de una resina de urea-formaldehído metilada (relación molar U/F/Me: 1/2,4/1,9 respectivamente) tiene un p.m. promedio de aproximadamente 300. Se

estiraron películas a partir de esta composición de recubrimiento sobre paneles de acero pretratados con fosfato de hierro y se hornearon a 150°C durante 30 min. Las películas se sometieron a una pluralidad de ensayos.

5

Ejemplo 2

Se repite el Ejemplo 1 en todos los detalles esenciales excepto que se utilizan 12 partes del poliéter D y 12 partes de la resina de urea-formaldehído metilada.

10

Ejemplo 3

Se repite el Ejemplo 1 nuevamente en todos los detalles esenciales excepto que se utilizan 18 partes del poliéter D y 18 partes de resina de urea-formaldehído metilada.

15

Ejemplo 4

Se repite nuevamente el Ejemplo 1 en todos los detalles esenciales excepto que se utilizan 24 partes del poliéter D y 24 partes de la resina de urea-formaldehído metilada.

20

Ejemplo Comparativo 5

El Ejemplo 1 se repite nuevamente en todos los detalles esenciales excepto que el poliéter D y la resina de urea-formaldehído metilada se eliminan.

25

La composición de tetrapolímero utilizada en los ejemplos 1-5 inclusive contiene 60% de sólidos totales de tetrapolímero y agente de entrecruzamiento del cual 60% es tetrapolímero en sí ó 36 partes y 40% es agente de entrecru-

zamiento ó 24 partes.

Los resultados de los ensayos a los cuales las películas de los Ejemplor 1-5 inclusive fueron sometidas se indican seguidamente en la Tabla I.

TABLA I

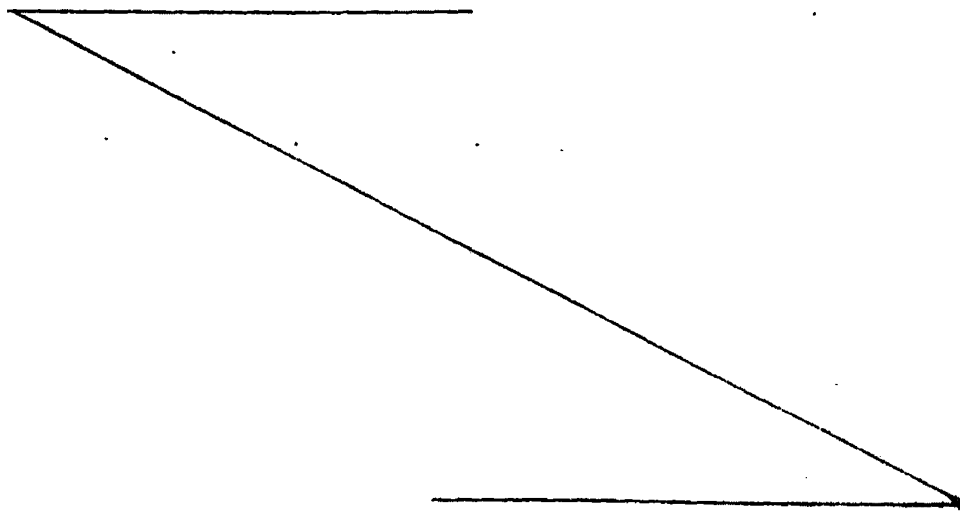
	<u>Ejemplo 1</u>	<u>Ejemplo 2</u>	<u>Ejemplo 3</u>	<u>Ejemplo 4</u>	<u>Ejemplo Com- parativo 5</u>
Espesor de película, mm	0,0203	0,0178	0,0178	0,0178	0,0254
Dureza Knoop, ¹ KN-25	16	15,5	19	16	12
Impacto Inverso, cm-Kg	> 92,0	> 92,0	> 92,0	> 92,0	> 92,0
Resistencia al agua (2 hrs a 71,1°C)	10 ²	10	10	10	15 minutos, se ablanda
Apariencia ³	7	8	10	10	5
Adhesión al metal ⁴	9	10	10	10	7
Estabilidad de ciclo de Congelamiento-Derretimiento (-20°C)	> 5	> 5	> 5	> 5	3

1 Dureza Tukon

2 Sin ablandamiento o ampollamiento

3 Apariencia: 10 excelente, 8 buena, 5 regular, 0 muy pobre.

4 Adhesión: 10 excelente, 8 buena, 5 regular, 0 muy pobre.



Ejemplo 6

5 En una máquina mezcladora apropiada equipada como en el Ejemplo 1 se introducen 100 partes de la misma composición de emulsión acrílica utilizada en el Ejemplo 1, 30 partes del poliéter D y 30 partes de la misma resina de urea-formaldehido metilada. Se estiraron películas sobre paneles de acero pretratados con fosfato de hierro y se hornearon a 150°C durante 30 min. Las películas así producidas fueron sometidas a una pluralidad de ensayos, los resultados de los cuales se indican en la Tabla II.

10 Ejemplo 7

Se repitió el Ejemplo 6 en todos los detalles esenciales excepto que se utilizaron solamente 80 partes de la misma composición de emulsión polimérica comercialmente asequible que contenía el agente de entrecruzamiento de urea-formaldehido metilado.

15 Ejemplo 8

Nuevamente se repite el Ejemplo 6 en todos los detalles esenciales excepto que se utilizaron solamente 60 partes de la misma composición de emulsión polimérica.

20 Ejemplo 9

Se repitió nuevamente el Ejemplo 6 en todos los detalles esenciales excepto que se utilizaron solamente 40 partes de la misma composición de emulsión polimérica.

Como se indica en la Tabla I, la adición de cantidades bastante pequeñas del poliol de poliéter en combinación con el agente de entrecruzamiento como así también el polímero de emulsión de vinilo mejora la resistencia al agua; apariencia, adhesión y estabilidad de congelamiento-défrío de la emulsión acrílica termoeestabilizante. Por lo mismo, la Tabla II indica claramente que el aumento en la adición de la emulsión acrílica al sistema mejora la adhesión y la resistencia al agua de las composiciones de película novedosas de la presente invención.

Ejemplo 12

En un aparato mezclador apropiado como se utiliza en el Ejemplo 1 se introducen 75 partes (46% de sólidos) de una emulsión de tetrapolímero autoentrecruzable comercialmente asequible que contiene aproximadamente 47 partes de metil metacrilato, 47 partes de etil acrilato, 3 partes de ácido acrílico y 3 partes de β -hidroxietil metacrilato modificado con 20 partes de resina de melamina-formaldehido metilada, 17,5 partes de poliéter D, 7,5 partes de hexaquis(metoximetil)melamina y 1 parte de ácido p-tolueno sulfónico como una solución al 20% en agua. Películas de esta composición de recubrimiento fueron preparadas estirando la composición líquida sobre paneles de acero pretratados con fosfato de hierro y horneando el sistema durante 20 min a 150°C. Los paneles así producidos fueron sometidos a una pluralidad de

ensayos, los resultados de los cuales se indican en la Tabla III.

Ejemplo 13

5 El Ejemplo 12 se repitió en todos los detalles esenciales excepto que se utilizaron solamente 25 partes de la misma composición de emulsión acrílica, 52,5 partes de poliéster D y 22,5 partes de hexaquis(metoximetil)melamina.

Ejemplo Comparativo 14

10 Se repitió el Ejemplo 12 en todos los detalles esenciales excepto que se utilizaron 100 partes de la misma composición de emulsión acrílica de vinilo pero el poliéster D, la hexaquis(metoximetil)melamina y el ácido p-tolueno sulfónico fueron omitidos.

Tabla III

	<u>Ej. 12</u>	<u>Ej. 13</u>	<u>Ej. Comparativo 14</u>
15			
Espesor de película, mm	0,0279	0,0305	0,0229
Dureza Knoop	7,5	8,0	12
Impacto inverso, cm-kg	>92,0	>92,0	<11,5
Resistencia al agua caliente (2 hr a 71,1°C)	10	10	4
20			
Apariencia	10	10	5
	10	10	5
Adhesión al metal	10	10	7
Estabilidad de ciclo de congelamiento-derretimiento (-20°C)	>5	>5	3

Ejemplo 15

En un aparato mezclador apropiado como se utiliza en el Ejemplo 1 se introducen 80 partes de una emulsión acuosa a un 35% de sólidos de un terpolímero acrílico (65 partes de butil acrilato, 35 partes de estireno y 5 partes de ácido acrílico) con lo cual se mezclan 50 partes de poliéter D, 10 partes de una solución acuosa al 20% de un aducto de colofonea y anhídrido maleico comercialmente asequible que tiene un número de ácido de 200, utilizado como un agente de humectante, 90 partes de un pigmento de bióxido de titanio y rutilo y 21,5 partes de hexaquis(metoximetil) melamina. Esta mezcla se muele en un disolvedor a elevada velocidad y se agregan 0,4 parte de catalizador de ácido dodecibenceno sulfónico y 0,05 parte de un agente tensioactivo de silicona. La composición de pintura resultante tiene un contenido no volátil de 63% y una viscosidad de 70 segundos en una copa Ford N° 4. Películas de esta composición de recubrimiento fueron estiradas sobre paneles de acero laminado en frío pretratado con fosfato de hierro y se hornearon durante 20 min a 150°C. Estas películas luego de hornear fueron sometidas a una pluralidad de ensayos. Los resultados de estos ensayos se indican seguidamente en la Tabla IV.

Tabla IV

	<u>Ejemplo 15</u>
Espesor de película, mm	0,0330
Dureza Knoop	8,3
Color, Fotovoltio, azul	90
5 Lustre, 60°	97
Lustre, 20°	95
Impacto Inverso, cm-kg	57,5
Resistencia al vapor, 30 mm	10
Rocío de sal ASTM(B 117-64) 240 hrs 1-2 mm ⁺ /10 ⁺⁺	
10 + Arrastre	
++ Ampollamiento facial, 10 = sin ampollamiento	

Ejemplo Comparativo 16

15 Se repite el ejemplo 15 en todos los detalles esenciales excepto que el poliéter D se elimina completamente de la formulación. Esta formulación era completamente plana y demostró pobres características de aplicación. De manera de obtener una útil comparación entre una formulación con el polioliol y una sin el polioliol, se utilizó una formulación de producción recomendada, para ensayar el sistema de pintura

20 acrílica libre de polioliol, esencialmente 135 partes de una emulsión de 35% de sólidos de la misma composición polimérica acrílica, como se utilizó en el ejemplo 15, se mezcló con

5 25 partes de agua, 103 partes de isopropanol, 6,7 partes de hexakis-(metoximetil)melamina, 1,2 partes de dimetilaminoe-
tanol y 50 partes de un pigmento de dióxido de titanio y ru-
tilo. Los ingredientes precedentes se mezclaron y se molieron
en un molino a bolas. La pintura resultante tenía una visco-
sidad de 22 segundos medida en una copa Ford N°4 con un con-
tenido de no-volátiles de 32,8%. La pintura así producida se
estiró sobre paneles de acero de fosfato de hierro y se hor-
neó durante 20 minutos a 150°C. Las películas así producidas
10 fueron sometidas a una pluralidad de ensayos, cuyos resulta-
dos se indican seguidamente en la tabla V.

Tabla V

	<u>Ejemplo Comparativo 16</u>
15 Espesor de película, mm	0,0203
Dureza Knoop	12
Color, Fotovoltio, azul	86
Lustre, 60°	88
20 Lustre, 20°	78
Impacto inverso, cm-kg	11,5
Resistencia al vapor, 30 min	10
Rocío de sal ASTM (B 117-64) 240 hrs.	3 mm/8

25 Los grupos reactivos funcionales contenidos en el po-
límero de emulsión de vinilo utilizado en la presente inven-

ción han sido descriptos con significativo detalle anteriormente aquí. Se ha indicado, por ejemplo, que los grupos de amida derivan comúnmente de acrilamida y acrilamidas substituídas. Los grupos ceto reactivos pueden derivar de monó-
5 meros tales como diacetona acrilamida o metilvinilcetona, etilvinilcetona y similares. Los grupos funcionales de metilol pueden obtenerse utilizando metilol acrilamida, metilol diacetona acrilamida y similares. Los grupos funcionales reactivos de alcoximetilo pueden obtenerse de alcoxime-
10 tilacrilamida o alcoximetil metacrilamida y similares. El grupo alcoxi en el grupo reactivo de alcoximetilo puede contener de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono si bien en la mayoría de los casos se prefiere que el grupo alcoxi contenga de 1 a 4 átomos de carbono. La mayoría
15 de los polímeros de emulsión de vinilo de aceite en agua que se utilizan en las composiciones de la presente invención no contienen solamente un único tipo de grupo funcional reactivo. En cambio, la mayoría de los polímeros de emulsión de vinilo contendrán por lo menos dos tipos distintos de grupos
20 reactivos. Es común utilizar, en estas emulsiones acrílicas, por lo menos 1% a 2% de ácido acrílico y similar como un comonomero de manera de aumentar la compatibilidad de pigmento del material polimérico. Si el polímero de emulsión de vinilo debe utilizarse con un producto de reacción de melamina y formaldehído metilado, como el agente de entrecruza-
25

nimiento, esta funcionalidad de carboxilo es generalmente suficiente para lograr un comportamiento satisfactorio. Sistemas de entrecruzamiento superiores pueden obtenerse elevando el contenido de ácido de la emulsión de vinilo aproximadamente a 5-7%. Con agentes de entrecruzamiento de resina de melamina, los grupos hidroxilo son grupos funcionales normalmente reactivos debido a que proporcionan películas con mejor resistencia a detergentes y agua. Con agentes de entrecruzamiento con base de úrea, es esencial utilizar polímeros de emulsión de vinilo que contienen grupos reactivos de hidroxilo de manera de obtener el mejor comportamiento. En este sentido, se deberá apreciar que los agentes de entrecruzamiento con base de úrea tienen una fuerte tendencia a auto-condensarse si se utilizan con polímeros de emulsión de vinilo que contienen solamente grupos funcionales de carboxilo. Polímeros de emulsión de vinilo que contienen monómeros del grupo ceto, especialmente la diacetona acrilamida cuando se utiliza en las composiciones de la presente invención han demostrado ser particularmente útiles para recubrimientos que requieren mejorada adhesión sobre substratos de madera. Los grupos de metilol o grupos de alcoximetilo tienen tal funcionalidad que pueden utilizarse para un tipo de auto-entrecruzamiento en cuya eventualidad pueden utilizarse menores cantidades de los agentes de entrecruzamiento de aminoplasto. La cantidad de los grupos de metilol que pueden

incorporarse en un polímero de emulsión de vinilo generalmente está limitada y niveles superiores de aproximadamente 3% a 5% de un monómero tal como metilol acrilamida reducirá la estabilidad de la emulsión mientras que los grupos de alcóximetilo pueden fácilmente incorporarse en el polímero de emulsión de vinilo sin peligro de una prematura gelificación.

Normalmente, estos polímeros de emulsión de vinilo se preparan en agua con la ayuda de un emulsionante externo, tal como los emulsionantes no iónicos, aniónicos o catiónicos,

Los emulsionantes no iónicos o aniónicos se prefieren para la mayoría de las aplicaciones. Los emulsionantes no iónicos más comúnmente utilizados son los polietilén glicol éteres de nonilfenol, octilfenol, alcohol laurílico, dodecil mercaptano, ácido láurico, ácido esteárico, o los copolímeros en bloque de polietilén glicol - polipropilén glicol.

Ilustrativos de los tipos de agentes tensioactivos aniónicos emulsionantes que pueden utilizarse para preparar los polímeros de emulsión de vinilo utilizados en la presente invención son los dialquilsulfo succinatos, alquil sulfonato, alquil aril sulfonato, ácido láurico, ácido esteárico, colofonia y similares. Se podrían utilizar dispersantes coloidales tales como alcohol polivinílico, hidroxietil celulosa y similares de manera de obtener emulsiones estables.

El polímero de emulsión de vinilo, si no se obtiene de una fuente comercial, puede fácilmente prepararse por una

técnica de polimerización convencional que normalmente se lleva a cabo a temperatura por debajo de 100°C utilizando ya sea peróxidos inorgánicos u orgánicos. Si se utiliza un sistema redox la polimerización puede llevarse a cabo a temperatura ambiente. Los polímeros de emulsión de vinilo obtenidos por este procedimiento comúnmente conocido de polimerización tendrá un peso molecular de aproximadamente 50.000, si se utilizan agentes de transferencia de cadena, a varios millones en ausencia de un agente de transferencia de cadena. El peso molecular promedio del polímero de emulsión, por lo tanto, puede variar de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 5.000.000 pero se prefiere utilizar un polímero de emulsión de vinilo que tiene un peso molecular entre aproximadamente 200.000 y 2.000.000. Desde el punto de vista de comportamiento mecánico óptimo, se prefieren los polímeros de elevado peso molecular.

Dependiendo del nivel y tipo de emulsionante, el tipo de monómeros utilizados y las condiciones de polimerización utilizadas, la emulsión puede ser partículas de tamaños extremadamente pequeños, apareciendo casi ser una solución o por otro lado pueden utilizarse partículas bastante grandes de polímero. La gama del tamaño de partícula preferida está entre aproximadamente 600 Å a aproximadamente 50.000 Å, o expresado diferentemente entre aproximadamente 0,06 μ y aproximadamente 5 μ.

Al combinar el poliol de poliéter, el polímero de emulsión de vinilo y el agente de entrecruzamiento de amino, es necesario ejercer ciertas precauciones. Por ejemplo, algunos sistemas de emulsión son sensibles a la adición de poliol de poliéter y/o agentes de entrecruzamiento en cuyo caso es ventajoso mezclar el poliol y el agente de entrecruzamiento antes seguido por la reducción de los sólidos de esta mezcla con agua desionizada hasta aproximadamente 50% a 80% de sólidos y luego agregar esta mezcla bajo agitación lentamente en porciones incrementales a la emulsión. Luego de haberse preparado la mezcla, es a veces aconsejable regular el pH del sistema a aproximadamente 7-9 de manera de obtener una buena estabilidad de la mezcla.

La velocidad del curado de la mezcla total puede regularse a través de una amplia gama de condiciones de horneado. Cuando se compara con resinas solubles en agua convencionales que contienen grandes niveles de amina para obtener estabilidad como así también solubilidad en agua, la mezcla del polímero de emulsión, poliol de poliéter, agente de entrecruzamiento requieren niveles muy pequeños de amina o, para eso, nada de amina. Este bajo nivel de amina o la completa ausencia de amina hace posible la preparación de sistemas de curado a baja temperatura de polímero de emulsión de vinilo/poliol de poliéter/agente de entrecruzamiento.

Algunos sistemas de emulsión han demostrado estabi-

lidades más pobres que otros cuando se combinan con el poliol de poliéter. Se ha hallado que cuando niveles elevados de poliol son utilizados con un polímero de emulsión de vinilo, cuyo polímero es muy soluble en el poliol, el poliol se difundirá desde el agua en la partícula de emulsión y así reducirá la estabilidad del sistema. Para solucionar esta desventaja y así lograr una óptima estabilidad con elevados niveles de poliol, es por lo tanto deseable, y, en realidad en algunos casos necesarios, seleccionar un polímero de emulsión de vinilo que tiene comparativamente limitada solubilidad a temperatura ambiente en el poliol de poliéter pero buena solubilidad en el poliol de poliéter bajo las condiciones del procedimiento de horneado. Esto puede lograrse mediante la adición de pequeñas cantidades de monómeros difuncionales tales como metilen bis acrilamida, etilenglicol, dimetacrilato y similares de manera de obtener una partícula de polímero de emulsión levemente entrecruzada que reduce la solubilidad del poliol en el polímero de emulsión de vinilo y así aumenta la estabilidad de la mezcla de polímero de emulsión de vinilo/poliol.

Las composiciones de la presente invención, cuando se utilizan como composiciones de recubrimiento, pueden estar completamente libres de cualquier colorante o pigmento particularmente cuando se desean recubrimientos transparentes claros. Generalmente, sin embargo, se prefieren composi-

ciones de recubrimiento con color y se agregan pigmentos al poliol mediante las técnicas de molienda usual tales como mezclado en un molino a bolas. Durante la mezcla del pigmento se pueden agregar opcionalmente agentes tensioactivos o resinas solubles en agua. La pasta de pigmento así producida luego puede fácilmente mezclarse con el agente de entrecruzamiento de aminoplasto, cuya mezcla se agrega luego al polímero de emulsión de vinilo. El recubrimiento del poliol obtenido sobre el pigmento durante el procedimiento de molienda aumenta el lustre de la película de emulsión resultante en comparación con el polímero de emulsión de vinilo no modificado. La adición del poliol de poliéter reduce adicionalmente la tendencia del sistema pigmentado a depositarse.

La mezcla de polímero de emulsión de vinilo/poliol de poliéter/agente de entrecruzamiento de aminoplasto cuando se estira como una película sobre un substrato apropiado puede hornearse a temperaturas de horneado comercialmente utilizadas que varían entre aproximadamente 65°C a 204°C para ciclos de horneado que varían entre aproximadamente 1/2 minuto a aproximadamente 60 minutos. La adición de catalizadores ácidos convencionales acortará el ciclo de horneado o reducirá la temperatura de horneado. Debe ejercerse precaución en la adición prematura del catalizador ácido a la composición de recubrimiento especialmente en grandes cantidades aún a bajas temperaturas debido a que tales sistemas

de curado tendrán entonces una vida de almacenamiento limitada y como consecuencia, la adición del catalizador debe hacerse inmediatamente antes del uso.

5 La adición del poliol al polímero de emulsión de vinilo aumenta los sólidos de aplicación de la emulsión. El poliol se vuelve parte de la fase continua de la emulsión y de manera de lograr una estabilidad óptima de la mezcla del polímero de emulsión/poliol, es deseable que el poliol permanezca en agua, es decir, en la fase continua. Si cantidades más grandes del poliol de poliéter emigran a las partículas de polímero de emulsión, las partículas de emulsión se dilatarán y la emulsión desplegará una tendencia a coagularse. La solubilidad preferida del poliol en la fase acuosa puede lograrse equiparando apropiadamente los parámetros de solubilidad del poliol, agua y partículas de emulsión (ver Journal of Paint Technology, Vol. 39, N° 505, Febrero 1967). La situación ideal sería que todo el poliol de poliéter se disuelva en el agua y nada del poliol se disuelva en las partículas de polímero de emulsión. Para todos los sistemas prácticos de poliol de poliéter/polímero de emulsión de vinilo, se observará una solubilidad particular del poliol en las partículas de polímero de emulsión de vinilo. Durante el procedimiento de horneado, el poliol de poliéter ideal debería volverse completamente soluble en el polímero de emulsión de vinilo y actuar como un auxiliar de

10

15

20

25

coalescencia y cosolvente. Durante el procedimiento de horneado, la reacción de los grupos funcionales del poliol y las partículas de emulsión con el agente de entrecruzamiento de aminoplasto tiene lugar produciendo una película transparente, clara y compatible. Si el poliol no es completamente soluble o solo parcialmente soluble en el polímero de emulsión de vinilo, las películas entrecruzadas horneadas pueden ser nebulosas y no compatibles. Para la mayoría de las aplicaciones, esta deficiencia en la apariencia no es deseable. La solubilidad del poliol de poliéter en las partículas de polímero de emulsión de vinilo o en la fase de agua, es decir, la fase continua, puede cambiarse muy fácilmente modificando el equilibrio hidrófugo/hidrófilo del poliol y cambiando la composición monomérica del polímero de emulsión de vinilo. A veces el nivel de agua en la mezcla de poliol de poliéter/emulsión de vinilo es demasiado elevado para ciertas aplicaciones, en cuyo caso la mezcla de poliol de poliéter/polímero de emulsión de vinilo puede purificarse en vacío para eliminar parte o toda el agua. Toda el agua puede eliminarse solamente si la mezcla contiene aproximadamente 50 por ciento en volumen del poliol y las partículas de polímero de emulsión de vinilo proveen el resto. Si está presente una cantidad superior de la partícula de polímero de emulsión de vinilo en la mezcla, la autoaglomeración de la emulsión provocará una coagulación. En la ma-

5 yoría de los casos la presencia de 5% a 25% de agua en la mezcla aumenta la estabilidad. La mejor manera de eliminar agua de la mezcla de poliol/emulsión es a temperaturas levemente elevadas y bajo un elevado vacío, es decir, presión absoluta baja.

10 A través de la descripción y en las cláusulas el equilibrio hidrófugo/hidrófilo de las resinas de poliol de poliéster utilizadas en la presente invención se describe en detalle significativo. La solubilidad en agua de la resina de poliol de poliéster puede lograrse mediante la introducción de una variedad de grupos en el sostén de polímero. El método más común de lograr esto es la introducción de grupos carboxilo. La amina o sal alcalina de estos monómeros que contienen grupos carboxilo son solubles en agua o dispersables en agua. Aún polímeros muy hidrófugos pueden convertirse en material polimérico soluble en agua o por lo menos dispersable en agua mediante la introducción de grupos carboxilo seguido por la formación de la sal de amina. Este intento, si bien comercialmente utilizado, tiene ciertas desventajas. Una desventaja reside en el hecho de que una amina es requerida para obtener solubilidad y la amina es o puede ser tóxica, es o puede ser contaminante y costosa. En una composición de recubrimiento entrecruzada de aminoplasto estos grupos carboxilo pueden reaccionar con los agentes de entrecruzamiento de aminoplasto. La reacción en-

15

20

25

tre los agentes de entrecruzamiento de aminoplasto y los grupos carboxilo elimina la sensibilidad al agua de la película curada. Un segundo intento para obtener solubilidad en agua es la introducción de grupos no iónicos hidrófilos tales como grupos de polietilenglicol. Este intento proporciona un producto soluble en agua o dispersable en agua sin el uso de una amina. Sin embargo, una desventaja de este intento es que aún luego de reacción con el agente de entrecruzamiento de aminoplasto, los sitios sensibles al agua permanecen en la película, y, por lo tanto, la estructura entrecruzada proporciona pobres propiedades de resistencia y, por lo tanto, son frecuentemente de ningún interés comercial. Se ha descubierto ahora que la desventaja de grupos de polietilenglicol sensibles al agua en una molécula puede salvarse mediante un equilibrio cuidadoso de grupos hidrófugos e hidrófilos en la molécula. Utilizando estos polioles hidrófugos/hidrófilos cuidadosamente equilibrados se pueden lograr materiales solubles en agua o dispersables en agua que luego de entrecruzamiento con un agente de entrecruzamiento de aminoplasto proporcionan películas con excelente resistencia al agua. Se ha hallado que el equilibrio hidrófugo/hidrófilo de los polioles utilizados en las composiciones de la presente invención pueden expresarse en forma de valor HLB o porcentaje en peso de grupos hidrófugos/hidrófilos. El valor HLB es un elemento a menudo utilizado para ex-

presar el equilibrio hidrófilo-lipófilo (hidrófugo) de una molécula tensioactiva no iónica. Un método simple de calcular el valor HLB de una molécula está contenido en la literatura y se calcula mediante la siguiente ecuación:

5

Valor HLB

El valor HLB (equilibrio hidrófilo/lipófilo) ha demostrado ser un elemento muy útil para seleccionar polióteres y predecir su solubilidad en agua para esta aplicación. Los polióteres con un comportamiento útil demostraron tener valores de HLB de 3,5 a 19. El mayor valor proporciona una mejor dilución en agua pero una resistencia al agua más pobre.

10

El valor HLB de un polióter con estructura conocida puede calcularse utilizando la siguiente ecuación:

15

$$HLB = (\text{hidrófilo}) - (\text{hidrófugo}) + 7$$

Grupo Contribuidor

	Hidrófilo	Hidrófugo	
	Ester 2,4	-C-)	} 0,475
	Carboxilo 2,1	-CH-)	
20	Hidroxilo 1,9	-CH ₂ -)	
	Eter 1,3	-CH ₃ -)	
	-(CH ₂ -CH ₂ -O) 0,33		
		(-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O)-	0,15
25		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2-\text{C}-\text{O})- \end{array}$	0,15

El valor HLB de los polioles útiles en las composiciones de la presente invención debe estar entre aproximadamente 3,5 y aproximadamente 18. Un método más simple que es suficientemente seguro para el presente propósito es el cálculo del peso porcentual de los grupos hidrófilos e hidrófugos en una molécula. Los grupos hidrófugos en las composiciones de poliol utilizadas en la presente invención son hidrocarburos o predominantemente hidrocarburos que contienen otro átomo tal como oxígeno siempre que la relación de carbono/oxígeno sea mayor que 2/1. Los grupos hidrófilos en los polioles utilizados en las composiciones de la presente invención derivan de óxido de etileno como ser polietilenglicol. Si bien otro grupo puede contribuir al carácter hidrófilo de la molécula, los grupos de polietilenglicol son los únicos grupos que son considerados como de importancia en la presente invención. El método usual para obtener tal grupo hidrófilo de polietilenglicol en una molécula es mediante la reacción de un compuesto que contiene hidrógeno reactivo con óxido de etileno. Los grupos hidrófugos preferidos en el poliol de poliéter utilizados en la presente invención derivan de compuestos aromáticos o cicloalifáticos tales como bisfenol A, bisfenol F, bisfenol A y F hidrogenados, fenol-formaldehído, resinas de novolaca o resinas de xileno y formaldehído. Óxido de propileno y/o óxidos de α -olefina superiores también contribuyen a la naturaleza hidrófuga de la molécula de poliol de poliéter.

El peso molecular de los polímeros de emulsión de vinilo de la presente invención ha sido indicado anteriormente aquí como gamas totales y preferidas. Estas determinaciones del peso molecular son equiparadas con polímeros que tienen un peso molecular de aproximadamente 10.000 o menos mediante el uso de un osmómetro por presión de vapor. Cuando el peso molecular del polímero de vinilo está en exceso de aproximadamente 10.000, la determinación del peso molecular se hace midiendo la viscosidad en un viscosímetro capilar.

5

Como se ha indicado anteriormente aquí se puede utilizar entre aproximadamente 3% a aproximadamente 98% de la resina de polirol de poliéter y correspondientemente de aproximadamente 97% a aproximadamente 2% en peso del polímero de emulsión de vinilo acuosa según se define. Se prefiere utilizar

10

entre aproximadamente 20% a aproximadamente 80% de la resina de polirol y correspondientemente de aproximadamente 80% a aproximadamente 20% del polímero de emulsión de vinilo acuosa. Si se desea utilizar entre aproximadamente 10% a aproximadamente 85% en peso, en base al peso total de la

15

mezcla de la resina de polirol de poliéter y el polímero de emulsión de vinilo acuosa, de un agente de entrecruzamiento de aminoplasto compatible que tiene un peso molecular promedio no mayor de aproximadamente 1.500. Se prefiere utilizar

20

entre aproximadamente 15% a aproximadamente 50%, en peso, de dicho agente de entrecruzamiento, sobre la misma base.

25

Las resinas de poliol de poliéter diluidas en agua utilizadas en la presente invención pueden ser normalmente líquidas, es decir un líquido a presión atmosférica y a aproximadamente temperatura ambiente, es decir aproximadamente 20-25°C. Sin embargo, dado que los agentes de entrecruzamiento de aminoplasto utilizados en las composiciones de la presente invención son en algunos casos sólidos y en otros casos líquidos, el uso de resinas de poliol de poliéter diluibles en agua normalmente sólidas puede hacerse ya que pueden disolverse o dispersarse en el agente de entrecruzamiento de aminoplasto compatible. Adicionalmente, resinas de poliol de poliéter diluibles en agua normalmente sólidas que tienen un punto de ablandamiento o fusión de 30°C, 40°C, 50°C y superiores pueden calentarse hasta su punto de fusión y un agente de entrecruzamiento de aminoplasto compatible sólido puede disolverse en la misma y al enfriarse a temperatura ambiente la mezcla permanece líquida. Adicionalmente, estas resinas de poliol normalmente sólidas pueden calentarse hasta su temperatura de fusión y un agente de entrecruzamiento de aminoplasto compatible normalmente líquido puede dispersarse en la misma con un mezclado total y al enfriarse a temperatura ambiente la mezcla permanece líquida. Aún más, estas resinas de poliol normalmente sólidas pueden diluirse con una pequeña cantidad de agua, ya que son diluibles en agua, para formar una solución con elevados sólidos de poliol en agua

cuya solución puede luego mezclarse con un agente de entrecruzamiento de aminoplasto compatible sólido o líquido de la clase ya descrita. Aún más, se podría tomar una resina de poliol de poliéter diluible en agua normalmente sólida y un agente de entrecruzamiento de aminoplasto compatible normalmente sólido y los dos sólidos pueden mezclarse físicamente para formar una mezcla autéctica que permanece líquida a temperatura ambiente.

N O T A
=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarse en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamenta, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES A BASE DE POLIMEROS VINILICOS EN EMULSION; caracterizándose por lo siguiente:

1. Procedimiento para preparar composiciones a base de polímeros vinílicos en emulsión, caracterizado porque comprende mezclar (A), de 3% a 98% en peso aproximadamente de una resina de poliol de poliéter no iónica, diluible en agua, que tiene solamente átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno y opcionalmente átomos de halógeno, con un peso molecular promedio entre 300 y 2000 aproximadamente, que tiene por lo menos dos grupos hidroxialcohólicos,

que tiene de 80% a 10% en peso aproximadamente de porciones moleculares hidrófugas que se derivan al menos en parte de materiales aromáticos cicloalifáticos y correspondientemente de 20% a 90% en peso aproximadamente de porciones moleculares hidrófilas que consisten en unidades $-(CH_2-CH_2-O-)$; con (B) correspondientemente de 97% a 2% en peso aproximadamente en base a sólidos, de un polímero vinílico en emulsión acuosa que tiene un tamaño de partícula entre 600 Å y 50.000 Å aproximadamente, que contiene de 1% a 10% en peso aproximadamente de grupos reactivos funcionales seleccionados del grupo consistente en grupos hidroxilo, carboxilo, amida, ceto, metilol y alcoximetilo; y con (C) de 10% a 85% en peso aproximadamente, en base al peso total de (A) y (B), de un agente de entrecruzamiento de aminoplasto, compatible, que tiene un peso molecular no mayor de aproximadamente 1.500.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de entrecruzamiento está alquilado con un alcohol de C_1-C_4 .

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque (A) se mezcla en una cantidad que varía de 20% a 80% aproximadamente y (B) se mezcla correspondientemente en una cantidad que varía de 80% a 20% aproximadamente.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque (A) es un producto de reacción de 4,4'-metilendifenol, óxido de propileno y óxido de etileno.

5. Procedimiento según la reivindicación 2, caracteri-

zado porque (A) es un producto de reacción de 4,4'-isopropilidendifenol y óxido de etileno.

5 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque (C) es un agente de entrecruzamiento de úrea-formaldehído C₁-C₄ alquilado.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque (C) es un agente de entrecruzamiento de melaminadormaldehído C₁-C₄ alquilado.

10 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque (C) es un agente de entrecruzamiento de benzoguanamina-formaldehído C₁-C₄ alquilado.

9. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el polímero vinílico en emulsión acuosa es un terpolímero de butilacrilato, estireno y ácido acrílico.

15 10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero vinílico en emulsión acuosa es un tetrapolímero de metil metacrilato, etil acrilato, ácido acrílico y β-hidroxietil metacrilato.

20 11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se mezcla (C) de 15% a 50% en peso, en base al peso total de (A) y (B), de un agente de entrecruzamiento de aminoplasto compatible que tiene un peso molecular promedio no mayor de 1.500.

25 10. Procedimiento para preparar composiciones a base de polímeros vinílicos en emulsión, tal y como queda sustancialmen-

te descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 52 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

14 ABR. 1977

Madrid,

AMERICAN CYANAMID COMPANY

5

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
P. P. Firmado: L. Goeta Ferrández

