



⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A 1
	⑫ 443.135	
	⑬ FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

⑭ PRIORIDADES:	⑮ FECHA	⑯ PAIS
⑰ NUMERO		

⑲ FECHA DE PUBLICIDAD	⑳ CLASIFICACION INTERNACIONAL	㉑ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	

㉒ TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES DE POLIETER POLIOL.

㉓ SOLICITANTE (S)

AMERICAN CYANAMID COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Berdan Avenue, Township of Wayne, Estado de New Jersey, EE.UU.de A.

㉔ INVENTOR (ES)

㉕ TITULAR (ES)

㉖ REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La presente invención se relaciona con un procedimiento para preparar una composición polímera, que es útil en aplicaciones de recubrimiento como así también en la producción de laminados de baja presión, adhesivos, compuestos de moldeo, y resinas para el tratamiento de textiles. Más particularmente, la presente invención se relaciona con un procedimiento para la producción de una composición a base de productos de reacción de ciertos polioles de poliéter con una clase de agentes de reticulación de aminoplasto compatibles.

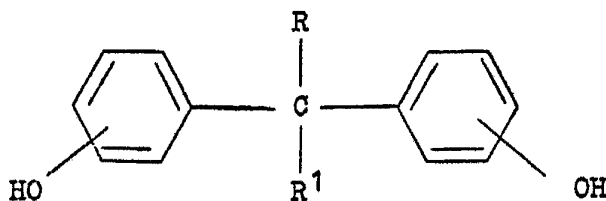
Durante muchos años se han producido y comercializado mezclas de materiales resinosos. Estas composiciones generalmente están compuestas de materiales de polímeros lineales que tienen la capacidad de ser reticulados y pueden convertirse al estado reticulado mediante el uso de agentes de reticulación seleccionados.

De acuerdo con la presente invención, se provee un procedimiento para preparar una composición, que comprende reaccionar en caliente una resina de polirol de poliéter diluible en agua que contiene solamente átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno y opcionalmente un átomo de halógeno, con un peso molecular promedio entre 250 y 2.000, con por lo menos dos grupos hidroxil alcohólicos, teniendo de 80 a 20 % en peso de porciones moleculares hidrófugas, que se derivan al menos en parte de materiales aromáticos o cicloalifáticos; y correspondientemente de 20 a 80 % en peso de porciones moleculares hidrófilas, que consisten en unidades $-(CH_2CH_2O-)$; con un agente de reticulación de aminoplasto compatible que tiene un peso molecular promedio no mayor de 1.000.

El primer componente de reacción se emplea en una

cantidad de 10 a 90 % en peso y el segundo componente en una cantidad de correspondientemente 90 a 10 % en peso, con respecto al peso final de la mezcla de reacción.

El primer componente de reacción, es decir los polioles pueden prepararse por ejemplo haciendo reaccionar un compuesto que contiene una pluralidad de grupos hidroxil con un óxido de alquileo. Estos compuestos que contienen una pluralidad de grupos hidroxil pueden ser materiales aromáticos o cicloalifáticos. Estos compuestos polihídricos pueden ser 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 Novolak. Entre los compuestos monoméricos que pueden utilizarse para hacer la resina de poliol de poliéster utilizada en la presente invención están los compuestos de bisfenol tal como bisfenol A que es identificado como 4,4'-isopropilidendifenol que también es conocido como 4,4'-dihidroxi-difenildimetilmetano. Otro bisfenol es identificado como bisfenol F que es un 4,4'-metilendifenol que también es conocido como 4,4'-dihidroxi-difenilmetano. Otros fenoles polihídricos que pueden utilizarse para preparar las resinas de poliol de poliéster diluibles en agua utilizadas en la presente invención son los fenoles dihidricos representados por la fórmula general:



5

10

15

20

25

30

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 uno de 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 ciclohexilo o un grupo ciclohexilo sustituido, por ejemplo metil-, etil-, propil-, butil-, pentil- y hexil-ciclohexil sustituido, o un grupo aromático, tal como fenilo, toluilo, xililo y similares. Adicionalmente, los anillos aromáticos pueden tener otros sustituyentes 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 e iodo y similares.

Una lista ilustrativa de ninguna manera exhaustiva de fenoles dihidricos que están dentro de esta fórmula general 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-difenilpropilfenilmetano, 4,4'-dihidroxi-difenilbutilfenilmetano, 2,2'-dihidroxi-difenilditolilmetano, 4,4'-dihidroxi-difeniltolilmetilmetano y similares.

Entre 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 C₅-C₁₈, óxido de estireno, 4-oxatetra-

ciclo-[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 alquile-
5 no imparten porciones moleculares hidrófugas al poliol. El óxido de etileno impartirá unidades de $-(CH_2CH_2-O-)$ al poliol.

La cantidad de resina de poliol de poliéter que es reaccionada con el agente de reticulación, puede variar entre 10 a aproximadamente 90 % en peso, en base al peso total
10 de los dos componentes. Esto significa que se reaccionará con las resinas de poliol una cantidad correspondiente de aproximadamente 90 a 10 % en peso, de un agente de reticulación de aminoplasto compatible en donde los porcentajes de
15 estos dos componentes totalizan 100 % en peso. Se prefiere reaccionar entre aproximadamente 40 a 80 % en peso de la resina de poliol y correspondientemente de aproximadamente 60 a 20 % en peso del agente de reticulación. Estos polioles pueden utilizarse ya sea solos o en combinación uno con el
20 otro. Sin embargo, en cualquier caso, las proporciones en peso de reacción permanecen iguales.

La resina de poliol de poliéter diluible en agua utilizada en la presente invención puede ser normalmente líquida, es decir líquida a presión atmosférica y a aproximadamente
25 temperatura ambiente, es decir aproximadamente 20-25°C. Sin embargo, dado que los agentes de reticulación de aminoplasto utilizados en las composiciones de la presente invención son en algunos casos sólidos y en otros casos líquidos, puede hacerse uso de resinas de poliol de poliéter
30 diluibles en agua normalmente sólidas dado que estas

5 pueden disolverse o dispersarse en el agente de reticulación de aminoplasto compatible. Adicionalmente, resinas de poliol de poliéster diluibles en agua normalmente sólidas que tienen un punto de ablandamiento o fusión de 30, 40 y 50°C, y más pueden calentarse hasta su punto de fusión y un agente de reticulación de aminoplasto compatible sólido puede disolverse en las mismas y al enfriarse a temperatura ambiente la mezcla de reacción permanece líquida. Adicionalmente, estas mismas resinas de poliol normalmente sólidas
10 pueden calentarse hasta su temperatura de fusión y un agente de reticulación de aminoplasto compatible normalmente líquido puede dispersarse en las mismas con un total mezclado y al enfriarse a temperatura ambiente, la mezcla de reacción permanece líquida. Adicionalmente estas resinas de poliol
15 normalmente sólidas pueden diluirse con una pequeña cantidad de agua, dado que son diluibles en agua, para formar una solución elevada en sólidos del poliol en agua y esa solución luego puede reaccionarse con un agente de reticulación de aminoplasto compatible sólido o líquido de la clase anteriormente descrita. Adicionalmente, se podría tomar una resina
20 de poliol de poliéster diluible en agua normalmente sólida y un agente de reticulación de aminoplasto compatible normalmente sólido y los dos sólidos pueden mezclarse físicamente para formar una mezcla eutéctica que permanece líquida a temperatura ambiente.
25

Las composiciones de la presente invención son particularmente útiles como composiciones de recubrimiento y son notablemente atractivas para este propósito dado que pueden utilizarse sin ningún disolvente, particularmente sin ningún solvente orgánico, que cuando se utiliza tiende a con-
30

taminar la atmósfera con la evaporación del disolvente del recubrimiento. Cuando se aplica como un recubrimiento no diluido a un substrato tal como un panel de acero fosfatado de hierro rociando y luego horneando, los dos componentes
5 esenciales reaccionan entre sí para formar un recubrimiento termoestabilizado o reticulado sobre substrato. Debido a que estos componentes frecuentemente son solubles en agua y casi invariablemente dispersables en agua, estas composiciones pueden diluirse con agua, si se desea, hasta cualquier contenido de sólidos seleccionado. No todos los polioles de la presente invención son completamente miscibles en agua a cualquier contenido de sólidos. En la mayoría de las aplicaciones sólo es necesario agregar una cierta cantidad de agua al polirol para lograr una cierta viscosidad de aplicación. La persona experta en la materia seleccionará un polirol reducible en agua solamente hasta un contenido de sólidos requerido para aplicación. Por selección de un polirol no demasiado hidrófilo para una aplicación determinada, puede obtenerse la mejor resistencia al
10 agua de la película curada luego del horneado. Si se desea un recubrimiento claro, la mezcla de los dos componentes esenciales puede utilizarse directamente sobre el substrato. Sin embargo, pueden prepararse recubrimientos pigmentados mediante el uso de pigmentos convencionales comercialmente asequibles tales como dióxido de titanio, pigmento rojo de óxido de hierro y similares. Estas composiciones son útiles como composiciones de recubrimiento para metal, madera, plástico, textiles, papel, vidrio y similares. Estas composiciones pueden aplicarse por rociado, inmersión,
15 20 25 30 recubrimiento por rodillo o técnicas de cepillado.

Una de las ventajas de la presente invención, en donde se utiliza un sistema con base de solvente, es que puede obtenerse una aplicación muy elevada de sólidos. También es obvio que pueden aplicarse resinas de peso molecular menor con mayores sólidos. Normalmente se asume, debido a su tendencia superior de reticulación, que tal recubrimiento demostrará un pobre comportamiento como película. Los recubrimientos novedosos hechos de las composiciones de la presente invención sorprendentemente pueden resultar en recubrimientos extremadamente fuertes y resistentes al daño que son muy flexibles.

Los agentes de reticulación 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 otros usos tales como operaciones de laminado, composiciones adhesivas y de moldeo entre otras, están preferiblemente no alquiladas.

Los agentes de reticulación de aminoplasto alquilado pueden prepararse haciendo reaccionar una úrea con un aldehído tal como formaldehído y luego alquilando dicho producto de reacción de úrea-formaldehído con un alcohol inferior tal como metanol, etanol, propanol o butanol. Además, de úrea en sí, pueden también utilizarse etilénúrea, tiouréa y similares. Adicionalmente, se puede utilizar los productos de reacción de aminotriacinaaldehído que también han sido alquilados con alcoholes comparables. En este sentido, se puede hacer referencia a la patente estadounidense nº 2.197.357 que se relaciona con una pluralidad sustancial de aminotriacinas reaccionadas con aldehídos que luego son

alquilados por reacción con una pluralidad sustancial de
compuestos que contienen un grupo hidroxialcohólico. Dicha
patente da a conocer una pluralidad de guanaminas tales co-
mo formoguanamina y acetoguanamina que pueden utilizarse
5 para formar agentes de reticulación aminoplasto alquilados
compatibles. Estos agentes de reticulación pueden ser, y
preferiblemente son monoméricos. Ilustrativo de tal agen-
te de reticulación de aminoplasto monomérico es hexaquis(me-
toximetil)melamina. Este compuesto monomérico puede prepa-
10 rarse mediante una pluralidad de diferentes procedimientos
tales como aquellos indicados en las patentes estadouniden-
se n° 2.918.452, 2.998.410 y 2.998.411, Pueden utilizarse
éteres no mixtos de polimetiloltriacinas como así también
éteres mixtos tales como las tetraquis(alcoximetil)benzo-
15 guanaminas que se dan a conocer en la patente estadouniden-
se n° 3.091.612. Eteres mixtos de otras triacinas se dan
a conocer en la patente estadounidense n° 2.454.495. Una
disertación amplia con relación a éteres totalmente mixtos
de hexametilolmelamina se señala en la patente estadouniden-
20 se n° 3.471.388. Las resinas de melamina no alquiladas se
dan a conocer en la patente estadounidense n° 2.260.239.

Además de la familia de úrea y de la familia de tria-
cina de agentes de reticulación de aminoplasto alquilados,
también se pueden utilizar los productos de reacción de ani-
25 lina-formaldehído, una pluralidad de los cuales está comer-
cialmente asequible. Estos productos de reacción de anili-
na deben limitarse al uso en aquellas composiciones en don-
de no son objetibles colores más oscuros.

Además de utilizar estos agentes de reticulación en
30 el estado monomérico, también pueden utilizarse polímeros

más bajos de estos productos de reacción tales como dímero, trímero, tetrámeros y similares. Generalmente se prefiere utilizar un agente de reticulación que tiene un peso molecular promedio no superior a aproximadamente 1.000.

5 Si se desea la dilubilidad de estos agentes de reticulación, es preferible utilizar metanol como el agente alquilante. Estos agentes de reticulación de aminoplasto pueden utilizarse ya sea solos o en combinación uno con el otro. De cualquier manera, las proporciones en peso permanecen
10 iguales.

Se ha indicado anteriormente aquí que las composiciones de la presente invención proporcionan sistemas de recubrimiento novedosos que resultan en recubrimientos extremadamente duros y resistentes al daño que son sin embargo muy
15 flexibles. Es posible por otro lado formular recubrimientos blandos y gomosos que son similares en apariencia a recubrimientos de organosolvinílicos. Cuando las resinas de poliálcool de poliéster seleccionadas y los agentes de entrecruzamiento de aminoplasto alquilados compatibles son utilizados,
20 pueden formularse sistemas diluibles en agua estables que proporcionan un comportamiento igual o mejor que sustancias existentes solubles en agua y basadas en solvente. En comparación con recubrimientos a base de agua normales, los sistemas de recubrimiento acuoso de la presente invención pueden aplicarse con un contenido de sólidos de 70-90 % mientras
25 que sólidos normales de aplicación de un recubrimiento acrílico a base de agua o un recubrimiento de resina de poliéster a base de agua son aproximadamente 40-50 %. Recubrimientos aniónicos a base de agua requieren normalmente
30 una amina y un cosolvente orgánico de manera de lograr so-

lubilidad o dispersibilidad en agua. Los recubrimientos preparados con las composiciones de la presente invención no requieren una amina o un cosolvente para lograr compatibilidad con agua. Dado que sólo tienen que usarse pequeñas cantidades de agua en las composiciones de recubrimiento de la presente invención, es innecesario utilizar un tiempo de destello antes del horneado. Por otro lado, los recubrimientos convencionales a base de agua no pueden aplicarse con considerable dificultad a un espesor de película superior a aproximadamente 0,0381 mm sin desplegar un grado significativo de ampollamiento. Los recubrimientos novedosos de la presente invención han sido aplicados con un espesor de película de 0,0762 a 0,1270 mm sin ampollamiento. Ciertos recubrimientos con sólidos elevados a base de solventes han desplegado una tendencia a desgarramientos si se aplican por rocío. Los nuevos recubrimientos con elevados sólidos de la presente invención, por otro lado pueden aplicarse con una viscosidad de rocío muy baja y las películas depositadas no se doblan o se desgarran. Con sistemas de recubrimiento solubles en agua normales, es difícil obtener una estabilidad a la pintura. Los nuevos recubrimientos de la presente invención han desplegado una excelente estabilidad con la pintura durante largos períodos de tiempo sin perjuicio en el comportamiento.

De manera de que el concepto de la presente invención pueda ser más completamente comprendido, se dan los siguientes ejemplos en donde todas las partes son partes en peso a menos que se indique lo contrario. Estos ejemplos se proporcionan primordialmente con el propósito de ilustrar y cualquier enumeración específica de detalles contenidos en

los mismos no deben interpretarse como una limitación en el caso excepto según se indica en las reivindicaciones adjuntas. Estos poliéteres se hacen mediante los métodos indicados, con los reactivos indicados y tienen las propiedades enumeradas seguidamente aquí.

Se prepara poliéter A haciendo reaccionar 1 mol de bisfenol F (4,4'-metilendifenol) 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 1.650 centipoises y un número de hidroxilo de 225. El peso molecular del producto es aproximadamente 500. Este poliéter contiene aproximadamente 49 % de porciones moleculares hidrófilas y aproximadamente 51 % de porciones moleculares hidrófugas. El poliéter A es un líquido.

Se prepara el poliéter B 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 poliéter contiene aproximadamente 56 % de porciones moleculares hidrófilas y aproximadamente 44 % de porciones moleculares hidrófugas. El poliéter B es un líquido.

Se prepara el poliéter C haciendo reaccionar 1 mol del producto de reacción de fenol-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 hidro-

xilo de 291. El peso molecular es aproximadamente 570. Este poliéter contiene aproximadamente 22 % de porciones moleculares hidrófilas y aproximadamente 78 % de porciones moleculares hidrófugas.

5 Se prepara el poliéter D haciendo reaccionar 1 mol de bisfenol A (4,4'-isopropilidendifenol) 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 poliéter contiene aproximadamente 54 % de porciones moleculares hidrófilas y aproximadamente 46 % de porciones moleculares hidrófugas. Los poliéteres C y D son líquidos.

10 Se prepara el poliéter E 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.

15 Se prepara el poliéter F 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 F contiene aproximadamente 66 % de grupos hidrófilos y 34 % de grupos hidrófugos.

20 Se prepara el poliéter G 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 1.150 y un número de hidroxilo de 98. El poliéter contiene aproximadamente 80 % de grupos hidrófilos y aproximadamente 20 % de grupos hidrófugos. Este po-

25

30

liéter es soluble en agua.

5 Se prepara el poliéter H 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 1.300, 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.

Ejemplo 1

10 100 partes en peso de poliéter A se mezclaron con 25 partes de una solución acuosa neutralizada con amina al 20% de un aducto comercialmente asequible de colofonia-anhídrido maléico, que tiene un número de ácido de 240, y 100 partes de un pigmento de dióxido de titanio y rutilo, El pigmento de dióxido de titanio se dispersa bajo agitación a ele
15 vada velocidad en el poliéter. La pasta de pigmento se mezcla con 100 partes de resina de formaldehído-úrea metilada con un contenido molecular combinado de U/F/Me de 1/2,4/1,9 respectivamente (P.M. aproximadamente 300). Se agragó a esta mezcla 1 parte de dimetilaminoetanol, 0,4 partes de
20 ácido fosfórico al 85 %, 10 partes de solución acuosa al 10 % de un terpolímero acrílico (terpolímero que consiste en 55 % de butilacrilato, 30 % de estireno y 15 % de ácido acrílico) con un número de ácido de 110, y 140 partes de agua desionizada. El sistema de rocío resultante tiene una
25 viscosidad de copa Ford 4 de 22 segundos con 71% de sólidos. Paneles de acero fosfatado de hierro se rocían con esta pintura y luego se hornean durante 20 min a 150°C. La película resultante tiene la siguiente característica:

30	Espesor de película, mm	0,0305
	Dureza Knoop	14

Impacto inverso, cm - kg	> 92
Lustre 60°	94
20°	81
Dureza de lápiz	H- 24

5 Ejemplo 2

Se repite el ejemplo 1 en todos sus detalles esenciales excepto que se utilizan 100 partes de poliéter B en lugar de 100 partes de poliéter A. La cantidad de agua es reducida a 40 partes y se agrega 0,1 parte de un tensioactivo de silicona no iónico. Esta formulación de pintura se estira sobre acero fosfatado de hierro hasta un espesor de película de 0,0381 mm en húmedo. Los sólidos de aplicación son 85 %. Luego del ciclo de horneado de 20 min a 150°C la película demuestra las siguientes características:

15

Espesor de película, mm	0,0178
Dureza Knoop	19
Dureza de lápiz	4H-5H
Lustre 60°	97
20°	75
20 Impacto inverso	34,5 cm - kg

Ejemplo 3

Se repite el ejemplo 2 en todos sus detalles esenciales excepto que se utilizan 100 partes de poliéter C en lugar de poliéter B. La cantidad de agua en la formulación se reduce a 20 partes. Las películas se estiran sobre acero fosfatado de hierro. Los sólidos de aplicación son 90%. Luego de los ciclos de horneado de 20 min a 150°C y 10 min a 175°C los paneles muestran las siguientes características de película:

30

Espesor de película	0,0203
---------------------	--------

Dureza Knoop	17,2
Lustre 60°	96
20°	87
Impacto inverso	23,0 cm - kg
Resistencia al agua 70°C, 30 min.	Excelente

Las formulaciones de los ejemplos 1, 2 y 3 se envejecieron durante 3 semanas a 55°C, con la excepción de una pequeña disminución en el pH, las formulaciones no demostraron ningún cambio en su comportamiento.

Ejemplo 4

70 partes en peso de poliéter A se mezclan con 12 partes de una solución acuosa neutralizada con amina al 20 % de un aducto comercialmente asequible de colofonia-anhídrido maleico, que tiene un número de ácido de 240, y 80 partes de un pigmento de dióxido de titanio y rutilo. El pigmento se dispersa en un dispersador a elevada velocidad durante 30 min. La pasta de pigmento resultante se mezcla con 30 partes de hexaquis(metoximetil)melamina, 0,5 parte de dimetilaminoetanol, 5 partes de una solución acuosa neutralizada con amina al 10% de un terpolímero acrílico, (terpolímero - 55 % de butilacrilato, 30% de estireno, 15% de ácido acrílico), 3 partes de una solución al 20% de ácido p-toluensulfónico en isopropanol y 10 partes de agua. La pintura tiene un contenido de sólidos de 85 %. La formulación se estira sobre paneles de acero fosfatados de hierro y se hornea durante 20 min a 150°C.

Resultado de ensayo:

Espesor de película, mm	0,0229
Dureza Knoop	10
Lustre 60°	87

20°

54

Impacto inverso, cm - kg

69,0

Resistencia al agua, 70°C, 30 min. Excelente

Resistencia al rociado con sal, 114 hr. Excelente

5 Ejemplo 5

45 partes en peso de poliéter A se mezclan con 12 partes de solución acuosa neutralizada con amina al 20 % de una colofonia maleinizada comercialmente asequible, que tiene un número de ácido de 240, y 80 partes de un pigmento rojo de óxido de hierro. La mezcla se dispersa en un molino de tres rodillos. Se agrega a la mezcla 55 partes de una solución al 80 % de una resina de formaldehído y melamina polimérica parcialmente metilada (P.M. aproximadamente 800) en isobutanol, 0,5 parte de dimetilaminoetanol y 5 partes de una solución acuosa al 10% de un terpolímero acrílico, (terpolímero - 55 % de butilacrilato, 30 % de estireno, 15% de ácido acrílico). La pintura tiene un contenido de sólidos de 87,7 %.

15 Resultados de ensayo:

20	Espesor de película, mm	0,0305
	Dureza Knoop	5
	Impacto inverso, cm - kg	57,50-69,0
	Lustre 60°	97
	20°	85

25 Resistencia al agua, 70°C, 30 min. Excelente

Ejemplo 6

30 50 partes en peso de poliéter A se mezclan con 10 partes de una colofonia maleinizada comercialmente asequible acuosa neutralizada con amina al 20 % y que tiene un número de ácido de 240 en solución y 80 partes de pigmento de dió-

xido de titanio y rutilo. La pasta se muele en un molino de tres rodillos y se agregan los siguientes ingredientes bajo agitación a elevada velocidad: 35 partes de una resina de formaldehído-urea metilada (F.M. aproximadamente 300) con una relación molecular de urea/formaldehído/metanol, de 1/2,4/1,9 respectivamente, 15 partes de hexaquis(metoximetil) melamina. 1 parte de dimetilaminoetanol, 5 partes de una solución acuosa al 10% de un terpolímero acrílico (55 % de butilacrilato, 30% de estireno, 15% de ácido acrílico), 1 parte de una solución al 20% de ácido p-toluensulfónico en isopropanol y 0,1 parte de un tensioactivo de silicona no iónica. La mezcla precedente se diluye con 70 partes de agua hasta 68,4% de sólidos y una viscosidad de copa Ford 4 de 20 segundos. Paneles fosfatados de hierro se rocían con la pintura utilizando una presión de aire de 5,62 kg/cm². Los paneles se hornean 20 min a 150°C ó 10 min a 175° C.

Resultados de ensayo:

Espeor de película, mm	0,0203
Dureza Knoop	11
Resistencia al impacto inverso cm-kg	> 92
Lustre 60°	100
20°	87

Ejemplo comparativo A

(Ejemplo comparativo del sistema a base de agua comercial).

186 partes, en peso, de un pigmento de dióxido de titanio y rutilo se mezclan con 124 partes de una solución al 75% de un terpolímero acrílico (55% de butilacrilato, 30% de estireno, 15% de ácido acrílico) en n-butanol. La mez-

5 cla se muele en un molino de tres rodillos. A la mezcla,
se agregan 19 partes de dimetilaminoetanol, 124 partes adi-
cionales de la solución al 75% del terpolímero acrílico an-
teriormente mencionado, 46 partes de hexaquis(metoximetil)
melamina, y 2,3 partes de una solución al 20% de ácido p-
toluenosulfónico. La solución viscosa se diluye hasta 40-
42% de sólidos con agua desionizada. Paneles rociados con
los sólidos procedentes y a una viscosidad de copa Ford 4
de 70 segundos, se hornearon 20 min a 175°C. La apariencia
10 de los paneles era buena.

Resultados de ensayo:

15	Espeor de película, mm	0,0305
	Lustre 60°	87
	20°	83
	Dureza Knoop	10,5
	Impacto inverso, cm - kg	0-11,5

Los paneles preparados con esta pintura luego de en-
vejecer 1 semana a 55°C demostraron una disminución substan-
cial en el lustre. La viscosidad disminuyó hasta 20 segun-
dos de copa Ford 4.
20

En comparación con el sistema con elevados sólidos
de la presente invención este sistema a base de agua con-
vencional no contiene grandes niveles de codisolvente y
amina, que desde el punto de vista de toxicidad y seguri-
dad de manipulación es una característica indeseable. En
base al aglutinante, el ejemplo comparativo A contiene 33%
de disolvente orgánico y 10% de amina. No es fácilmente po-
sible aplicar este sistema (ejemplo comparativo A) a sólidos
superiores a aproximadamente 42%. Las grandes canti-
dades de agua en la formulación requiere superiores tempe-
30

raturas de horneado o ciclos de horneado más largos, que un sistema con sólidos elevados comparable. La gran cantidad de agua en la formulación a base de agua normal limita el espesor de la película obtenible sin un tiempo de destello. Bajo condiciones comparables el sistema con elevados sólidos de la presente invención puede aplicarse a un espesor de película de 0,0762 mm o más contra un máximo de espesor de película de 0,0305-0,0381 mm para el sistema a base de agua normal.

Ejemplo comparativo B

(Ejemplo comparativo de un sistema a base de agua comercial)

100 partes de una solución al 80% de una resina de poliéster diluible en agua, una resina de poliéster que comprende el producto de reacción de anhídrido ftálico, ácido adípico, ácido dimetilolpropiónico y neopentilglicol que tiene un número de ácido de 70, en 2-butoxietanol se mezclan con 20 partes de hexaquis(metoximetil)melamina y 100 partes de pigmento de dióxido de titanio se dispersan en la mezcla, luego de la adición de 8,8 partes de dimetilaminoetanol y 1 parte de una solución al 20% de ácido p-toluen-sulfónico, se agregan 200 partes de agua. Las películas se estiran sobre paneles de acero fosfatado de hierro y se hornean durante 20 min a 175°C.

Resultado de ensayo:

25	Espeor de películas	0,0254
	Lustre 60°	90
	20°	78
	Dureza Knoop	7,9
	Impacto inverso, cm - kg	69,0
30	Resistencia al agua, 70°C, 30 min.	Excelente

Los sólidos de aplicación eran sólo 47%. No fué fácilmente posible la aplicación de sólidos superiores. La pintura se envejeció durante 10 días a 55°C. Paneles preparados luego del tiempo de envejecimiento demostraron una buena apariencia, pero el recubrimiento era blando y demostró pobres propiedades de resistencia.

Ejemplo comparativo C

(Ejemplo comparativo, sistema de urea/alquido a base de solvente).

116 partes, en peso, de un pigmento de dióxido de titanio y rutilo se mezclan con 77,7 partes de una solución de resina alquídica de aceite menor al 50% comercialmente asequible en xileno. La mezcla se dispersa en un molino de tres rodillos y se mezclan con 124,8 partes de la solución alquídica restante, 28,6 partes de una resina de formaldehído-urea metilada (P.M. aproximadamente 300) con una relación molar de U/F/Me de 1/2,4/1,9, respectivamente, 29 partes de xileno y 23 partes de n-butanol. Esta formulación de pintura tenía 61,6% de sólidos a una viscosidad de 60 segundos de copa de Ford 4. Para una aplicación de rocío esta formulación se diluye adicionalmente hasta 20 segundos de copa de Ford 4 y hasta 51% de sólidos. Paneles de acero fosfatado de hierro rociados con esta formulación y horneados 20 min a 148,9°C tenían buena apariencia.

Resultados de ensayo:

Espeor de película, mm	0,0305
Dureza Knoop	3,5
Lustre 60°	85
20°	78
Dureza de lápiz	HB-F

Impacto inverso cm-kg 11,5

Este sistema de urea y alquido a base de solvente convencional demostró una baja aplicación de sólidos, 50% contra 70-90% del sistema de elevados sólidos de la presente invención. La película es más blanda, tiene un menor lustre y pobre resistencia al impacto. La pintura envejecida a 55°C durante 2 semanas demostró un aumento del 80% en viscosidad, indicando una inestabilidad.

Ejemplo 7

50 partes, en peso, de poliéter D se mezclan con 62,5 partes de una solución acuosa al 80% de una resina de formaldehído-melamina parcialmente metilada, (P.M. aproximadamente 411) que tenía una relación molar de melamina/formaldehído/metanol combinados de 1/3,5/2,0 respectivamente. La mezcla se diluye hasta 75% de sólidos con agua desionizada. Paneles de acero laminados en frío se sumergen en esta mezcla y luego de un tiempo de destello de 10 min, se hornean a 150°C durante 20 min. El recubrimiento resultante tiene las siguientes características:

Espeor de película, mm	0,0127 - 0,0305
Apariencia (película no pigmentada)	clara
Impacto inverso, cm - kg	>161,0
Dureza Knoop	12
Dureza de lápiz	H-2H

Resistencia al agua, 100°C, 30 min. Excelente

Ejemplo 8

30 partes, en peso, de poliéter B se mezclan con 15 partes de un pigmento azul de ftalocianina. La pasta se muele en un molino de tres rodillos. La mezcla resultante se deja con 70 partes de poliéter B y 120 partes de una so-

lución en isopropanol de una resina de formaldehído y urea parcialmente metilada (P.M. aproximadamente 300). Dicha solución de resina de urea tiene un contenido de sólidos de 88% y una relación molar de urea/formaldehído/metanol combinados de 1/2,4/1,6 respectivamente. La mezcla se estira sobre paneles de aluminio y se hornea 20 min a 150°C.

Resultados de ensayo:

	Espesor de película, mm	0,0229
	Dureza Knoop	12
10	Dureza de lápiz	2H-3H
	Impacto inverso, cm - kg	64,5
	Lustre 60°	85
	20°	50

Ejemplo 9

50 partes, en peso, de poliéter B se mezclan con 50 partes de una resina de formaldehído y urea butilada de baja viscosidad de 100% de sólidos (P.M. aproximadamente 600) que tiene una relación molar de U/F/Bu de 1:2,4:1,1, respectivamente. A esta mezcla se agregan 5 partes de una solución acuosa al 20% neutralizada con amina de un aducto de anhídrido maleico-colofonia y 80 partes de dióxido de titanio. Esta mezcla se muele en un molino de tres rodillos. Luego de dilución con 10 partes de agua, la pintura se estira sobre paneles de acero laminados en frío fosfatados de hierro y se hornea durante 20 min a 150°C. Las películas producidas tienen las siguientes propiedades:

Resultados de ensayo:

	Espesor de película, mm	0,0203
	Dureza Knoop	7,0
30	Impacto inverso, cm - kg	92,0

Lustre 60°

>89

20°

70

Ejemplo 10

5 Una mezcla de 35 partes de poliéster E, 15 partes de una composición de melamina metilolada casi totalmente y metilada casi totalmente (P.M. aproximadamente 600), 0,4 partes de ácido p-toluenosulfónico, 0,2 parte de dimetil-etanolamina y 1,0 parte de agua se mezclan totalmente para formar una composición de recubrimiento. Se estiran pelí-
10 culas sobre una hoja de acero de Bonderite 1000 hasta un espesor de película de 0,0305-0,0381 mm y se hornean a 150°C durante 20 min. La película resultante tiene una dureza de lápiz de 2B-3B, una resistencia al impacto inverso de 46,0-57,5 cm-kg, una resistencia de rozamiento de metiletilceto-
15 na mayor de 200 y con rayado transversal tenía una pérdida de 40% de adhesión. Cuando se sometió a agua caliente a 71°C durante 30 min, no fueron evidentes ampollamientos o ablandamiento de la película.

Ejemplo 11

20 Se repitió el ejemplo 10 en todos sus detalles esenciales excepto que en lugar de poliéster E, se emplearon 35 partes de poliéster F. Las películas se estiraron y se hornearon como en el ejemplo 10. La película horneada tenía una dureza de lápiz de HB-F, una resistencia al impacto inver-
25 so de 46,0-57,5 cm-kg, una resistencia al rozamiento por metiletilcetona mayor de 200 y en un ensayo de rayadura transversal, hubo una pérdida de 30% de adhesión. Cuando se sometió a agua caliente a 71°C, durante 30 min, no fueron evi-
dentes ampollamientos o ablandamiento de la película.

Ejemplo 12

Se preparó una mezcla de 20 partes de poliéster G, 20 partes de material de bajo peso molecular parcialmente metilado de melamina-formaldehído (P.M. aproximadamente 800) que tenía una relación molar de aproximadamente M_1F_5Me 3,5 respectivamente en promedio, 0,4 parte de ácido p-toluenosulfónico, 0,1 parte de dimetiletanolamina, 2,0 partes de agua, para proveer una solución con 89% de sólidos. Se estiraron películas sobre paneles de acero de hoja de Bonderite 1000 en un espesor de 0,0254 mm. El primer panel se horneó a 150°C durante 20 min y desplegó una dureza de lápiz de B-BH, una resistencia al impacto inverso de 34,5-46,0 cm-kg, una resistencia al rozamiento por metiletilcetona en exceso de 200 y una pérdida de adhesión por rayado transversal de 5-10%. Cuando se sumergió en agua a 71°C durante 30 min se observaron microampollas y la dureza de lápiz era de 2B-3B.

Un segundo panel se horneó a 175°C durante 20 min. Este panel tenía una dureza de lápiz de F-H, una resistencia al impacto inverso de menos de 11,5 cm-kg, una resistencia al rozamiento por metiletilcetona de más de 200 y una pérdida de adhesión por rayado transversal de 0-5%. Luego de inmersión en agua a 71°C durante 30 min, aparecieron microampollas y la dureza de pincel permaneció igual.

Ejemplo 13

Se preparó una mezcla de 20 partes de poliéster H, 20 partes de la misma composición de melamina utilizada en el ejemplo 12, 0,4 parte de ácido p-toluenosulfónico, 0,1 parte de dimetiletanolamina y 2,0 partes de agua. Se estiraron películas sobre paneles de acero de hoja Bonderite 1000

5 en aproximadamente un espesor de 0,0254 mm. El primer panel se horneó a 150°C durante 20 min y desplegó una dureza de lápiz de 2B-3B, una resistencia al impacto inverso de menos de 11,5 cm-kg, una resistencia al rozamiento por metiletilcetona en exceso de 200 y una pérdida de adhesión por rayado transversal de menos de 10%. Cuando se sumergió en agua a 130°C durante 30 min, se desarrollaron microampollas que totalizaron no menos de 10%.

10 Un segundo panel se horneó a 175°C durante 20 min. Este panel tenía una dureza de lápiz de B-2B, una resistencia al impacto inverso de menos de 11,5 cm-kg, una resistencia al rozamiento por metiletilcetona en exceso de 200 y una pérdida de adhesión por rayado transversal de menos de 5%. Luego de sumergirse en agua a 71°C durante 30 min, se desarrollaron microampollas en una cantidad de menos de 10%.

15 Ejemplo 14

20 75 partes, en peso, de un polirol de poliéter comercialmente asequible (preparado haciendo reaccionar 1 mol de bisfenol A con 6 moles de óxido de propileno seguido por reacción con 6 moles de óxido de etileno hasta un peso molecular promedio de 837 y con un grado de hidrofobicidad de 68,6%, se mezclan con 19 partes de una solución acuosa neutralizada con amina al 20% de un aducto comercialmente asequible de colofonia-anhídrido maleico con un número de

25 ácido de 240, y 75 partes de un pigmento de dióxido de titanio y rutilo. El pigmento de dióxido de titanio se dispersa bajo agitación de elevada velocidad en el poliéter. La pasta pigmentada se mezcla con 75 partes de una resina de formaldehído-urea metilada con un contenido molecular

30 de U/F/Me combinados de 1/2,4/1,9 respectivamente (P.M. apro

ximadamente 300). Se agregan a esta mezcla 0,75 parte de dimetilaminoetanol, 0,3 parte de ácido fosfórico, al 85%, 8 partes de una solución acuosa al 10% de un terpolímero acrílico (terpolímero que consiste en 55% de butilacrilato, 30 de estireno y 15% de ácido acrílico) con un número de ácido de 110, y 45 partes de agua desionizada. El sistema de rocío resultante tiene una viscosidad de 95 segundos de copa Ford nº 4 con 77,6% de sólidos. Paneles de acero fosfatados de hierro se rocían con esta pintura y luego se hornean durante 20 min a 150°C.

Ejemplo comparativo D

Se repite el ejemplo 14 en todos sus detalles excepto que el poliol de poliéter en una cantidad de 75 partes es un poliol de poliéter preparado haciendo reaccionar 1 mol de bisfenol A con 6 moles de óxido de propileno para proporcionar un poliol de poliéter de P.M. de 568 y 100% de hidrofobicidad. El sistema de rocío resultante tiene una viscosidad de 90 segundos medido en una copa Ford nº 4 con 72,5% de sólidos. Paneles de acero fosfatados de hierro se rocían con esta pintura y luego se hornean 20 min a 150°C. Las películas producidas en los ejemplos 14 y ejemplo comparativo D se compararon y los resultados se indican seguidamente en la tabla I.

Tabla I

	<u>Ejemplo 14</u>	<u>Ej. comp. D</u>
Espesor de película	0,0254 mm	0,0762 mm
Dureza de lápiz	B-HB	H-2H
Lustre 60°	84	35
Lustre 20°	65	5

La formulación de pintura del ejemplo comparativo D fué inestable al reposar durante la noche. Hubo floculación del pigmento y deposición del pigmento. No hubo ningún cambio en la formulación de pintura del ejemplo 14. El recubrimiento en base al ejemplo comparativo D era plano aún luego de reposar durante la noche mientras que el recubrimiento en base al ejemplo 14 era lustroso aún luego de reposar durante la noche, indicando la floculación del pigmento en la pintura en base al poliol de poliéter 100% hidrófugo.

Ejemplo 15

20 partes de un poliol de poliéter preparado haciendo reaccionar 1 mol de bisfenol A con 20 moles de óxido de etileno para producir un poliol de poliéter que tiene un grado de hidrofiliidad de 80% y un P.M. de 1150 se mezclan con 20 partes, en peso, de una resina de formaldehido-melamina metilada comercialmente asequible de P.M. 800, 0,4 parte de una solución al 20% de ácido p-toluenosulfónico en isopropanol, 0,1 parte de dimetilaminometanol y 2 partes de agua desionizada. Estos componentes se mezclan totalmente para producir una formulación de pintura clara. Paneles de acero fosfatado de hierro se rocían con esta pintura clara y luego se hornean durante 20 min a 150°C.

Ejemplo comparativo E

El ejemplo 15 se repite en todos sus detalles excepto que en lugar del poliol de poliéter 30% hidrófilo se emplean 20 partes de un polietilenglicol comercialmente asequible de P.M. 600 y características de 100% hidrófilas. Las películas del ejemplo 15 y ejemplo comparativo E se comparan seguidamente en la tabla II.

Tabla II

	<u>Ejemplo 15</u>	<u>Eje. comp. E</u>	
	Espesor de película	0,0305 mm	0,0305 mm
	Dureza de lápiz	B-HB	B-HB
5	Impacto (inverso)	46,0-57,5	11,5-17,2
	Resistencia al agua 71°C por 10 min	Sin cambio	Pérdida de ad- hesión y levan- tamiento de la película
10	Adhesión por rayado transversal	Menos de 10% de pérdida de adhesión	20% de pérdida de adhesión,

De los resultados indicados precedentemente, es evidente que la película clara en base al polietilenglicol era de adhesión más pobre, de resistencia al agua más pobre y de impacto inverso más pobre.

15 Ejemplo 16

25 partes, en peso, del poliéter C descrito anteriormente, preparado haciendo reaccionar 1 mol del producto de reacción de fenol y formaldehído del poliéter B descrito anteriormente en sucesión con 3 moles de óxido de etileno y luego con 3 moles de óxido de propileno de P.M. 570, 8 partes de hexaquismetoximetilmelamina P.M. 390, 0,4 parte de dimetilaminoetanol, 0,3 parte de una solución al 20% de ácido p-toluenosulfónico en isopropanol y 2 partes de agua desionizada se mezclan entre sí para producir una formulación de pintura clara. Paneles de acero fosfatado de hierro se rocían con esta pintura clara, y luego se hornean durante 20 min a 150°C.

25 Ejemplo comparativo F

30 El ejemplo 16 se repite en todos sus detalles excepto que el poliéter de poliéter hidrófugo del ejemplo 16 se

reemplaza con poliol de poliéter alifático de cadena recta 80% hidrófugo que es comercialmente asequible y es preparado haciendo reaccionar 8 partes, en peso, de óxido de propileno con 2 partes, en peso, de óxido de etileno y dicho poliol de poliéter alifático de cadena recta hidrófugo tiene un peso molecular de aproximadamente 1.500. Paneles de acero fosfatado de hierro se rocían con esta pintura del ejemplo F y luego se hornean durante 20 min a 150° C. Las películas de los ejemplos E y F se indican seguidamente en la tabla III.

Tabla III

	<u>Ejemplo 16</u>	<u>Ej. comp. F</u>
Espesor de película	0,0254-0,0279	0,0203 mm
Dureza de lápiz	2H-3H	6B-muy blando, puede rayarse con la uña
Impacto (inverso)	11,5-23,0 cm-kg	Sin sentido - por ser muy blando
Rozamiento MEC	200+	20-30
Resistencia al agua 71°C por 30 min.	Sin cambio	100% de película ampollada desprendida
Adhesión por rayado transversal	10% de pérdida de adhesión	40% de pérdida de adhesión

Las propiedades de película de la formulación en el ejemplo 16 son muy superiores que aquellas producidas con la formulación del ejemplo comparativo F en términos de propiedades mecánicas como así también químicas.

Ejemplo 17

50 partes, en peso, de poliol de poliéter C descripto anteriormente (P.M. 570) se mezclan con 12,5 partes de una solución acuosa neutralizada con amina al 20% de un adu

to de anhídrido maléico-colofonia comercialmente asequible, que tiene un número de ácido de 240, y 50 partes de un pigmento de dióxido de titanio y rutilo. El pigmento de dióxido de titanio se dispersa bajo agitación de elevada velocidad en el poliéter. La pasta de pigmento se mezcla con 50 partes de una resina comercialmente asequible de formaldehído-urea metilada con un contenido molecular de U/F/Me combinados de 1/2,4/1,9 respectivamente (P.M. aproximadamente 300). Se agrega a esta mezcla 0,5 parte de dimetilaminoetanol, 0,2 parte de una solución al 85% de ácido fosfórico, 5 partes de una solución acuosa al 10% de un terpolímero acrílico del mismo tipo utilizado en el ejemplo 14 y 10 partes de agua desionizada. El sistema de recubrimiento resultante contenía 90% de sólidos y era demasiado viscoso para medir la viscosidad en una copa Ford nº 4 y por consiguiente, las películas se estiraron sobre paneles de acero fosfatado de hierro con esta composición de recubrimiento pigmentada y luego se hornearon durante 20 min a 150°C.

Ejemplo comparativo G

El ejemplo 17 se repitió en todos sus detalles esenciales excepto que en lugar del poliol de poliéter C se emplearon 50 partes en peso de un poliol de poliéter 100% hidrófugo (P.M. 568) preparado haciendo reaccionar 1 mol de bisfenol A con 6 moles de óxido de propileno. Como en el ejemplo 17 el contenido de sólidos era de 90% y la formulación de pintura nuevamente era demasiado viscosa para poder tomar mediciones en una copa Ford nº 4 y por consiguiente las películas se estiraron desde la formulación del ejemplo comparativo G sobre paneles de acero fosfatado de hierro y las películas luego se hornearon durante 20 min a 150°C. Las

películas resultantes del ejemplo 17 y ejemplo comparativo G tenían las características indicadas en la tabla IV.

Tabla IV

	<u>Ejemplo 17</u>	<u>Ej. comp. G</u>	
5	Espesor de película	0,0305	0,0305
	Dureza Knoop	16-17	7-8
	Lustre 60°	95	95
	Lustre, 20°	90	65
	Dureza de lápiz	4H-5H	H-2H
10	Impacto (inverso)	11,5-23,0 cm-kg	92 cm-kg

La formulación del ejemplo comparativo G ha proporcionado una película de un lustre menor de 20°. Esto puede ser debido a cierta floculación del pigmento. La floculación del pigmento es provocada por la pobre tolerancia al agua de la formulación del ejemplo comparativo G. La dilución de ambas de las formulaciones hasta aproximadamente 70% de sólidos resulta en esmaltes planos. Esto nuevamente es provocado por floculación del pigmento en ambas de las formulaciones a esos sólidos.

20 Ejemplo 18

25 25 partes, en peso, de un poliol de poliéter preparado haciendo reaccionar 1 mol de bisfenol A hidrogenado con 6 moles de óxido de etileno para producir un poliol de poliéter (P.M. 492) que tiene un contenido hidrófugo de 46% y un contenido hidrófilo de 54%, se mezclan con 8 partes de hexaquismetoximetilmelamina (P.M. 390), 0,4 parte de dimetilaminoetanol, 0,3 parte de una solución al 20% de ácido p-toluenosulfónico en isopropanol y 2 partes de agua desionizada. Luego de haber mezclado totalmente los componentes, 30 la pintura se rocía sobre paneles de acero fosfatado de hie-

rro y luego se hornean durante 20 min a 150°C. Las películas producidas tienen las propiedades indicadas seguidamente en la tabla V:

Tabla V

	<u>Ejemplo 18</u>
5	
Espesor de película, mm	0,0254
Dureza de lápiz	F-H
Dureza Knoop	3,6
Rozamiento de metiletilcetona	200+
10	
Resistencia al agua, 30 min, 70°C	Pocas ampollas
Adhesión por rayado transversal	10% de pérdida de adhesión

Ejemplo 19

75 partes, en peso, de poliéter D descrito precedentemente (P.M. 510) se mezclan con 19 partes de una solución acuosa neutralizada con amina al 20% de un aducto de anhídrido de colofonia-anhídrido maléico comercialmente asequible, que tiene un número de ácido de 240 y 75 partes de un pigmento de dióxido de titanio y rutilo. El pigmento de dióxido de titanio se dispersa bajo agitación a elevada velocidad en el poliéter. La pasta de pigmento se mezcla con 75 parte de una resina de formaldehído-urea metilada comercialmente asequible como se utilizó anteriormente en el ejemplo 14. Se agrega a esta mezcla 0,7 parte de dimetilaminoetanol, 0,3 parte de una solución al 85% de ácido fosfórico, 8 partes de una solución acuosa al 10% del mismo terpolímero acrílico utilizado anteriormente aquí en el ejemplo 14, y 45 partes de agua desionizada. El sistema de rocío resultante tiene una viscosidad de 20-30 segundos cuando se mide en una copa Ford nº 4 con un contenido de sólidos de 75%.

Paneles de acero fosfatado de hierro se rocían con esta pintura y luego se hornean durante 20 min a 150°C. Las propiedades de la película resultante de esta formulación de pintura se indican seguidamente en la tabla VI.

5 Tabla VI

Espesor de película, mm	0,0330
Lustre, 60°	94
20°	80
Dureza Knoop 25 g	5,5
Lápiz	H-2H
Sward	30
Impacto inverso, cm-kg	>92
Inmersión en agua, 30 min a 71°C	Muy pocas ampollas pequeñas

15 Las composiciones de la presente invención pueden aplicarse con un elevado contenido de sólidos desde ya sea una solución acuosa u orgánica y en algunos casos pueden utilizarse mezclas de agua y un solvente orgánico. Estos sistemas de recubrimiento producen películas de excelente dureza, elasticidad y también tienen buena estabilidad durante el almacenamiento. La presente invención permite la formación de excelentes composiciones de recubrimiento estable que proporciona un comportamiento mecánico muy bueno. Es el uso de un poliol de poliéter de comparativamente bajo peso molecular y agentes de entrecruzamiento de comparativamente bajo peso molecular que permite la formulación de recubrimientos con elevados sólidos. Las resinas de poliéter utilizadas en la presente invención son portadoras de hidroxilo con una funcionalidad promedio de 2 ó más. El peso molecular de estos polioles de poliéter puede variar entre 250

20

25

30

y 2.000. Estos pesos moleculares son pesos moleculares calculados. Estos polioles de poliéter contienen porciones o partes hidrófugas, principalmente de estructuras de hidrocarburos cíclicos, como así también porciones o partes hidrófilas que derivan de óxido de etileno que consiste en unidades de $-(CH_2CH_2-O-)$.

Los polioles de poliéter utilizados en las composiciones de la presente invención deben contener aproximadamente 80 a 20% en peso de porciones moleculares hidrófugas y correspondientemente de aproximadamente 20 a 80% en peso de grupos hidrófilos que consisten en unidades de $-(CH_2CH_2-O-)$.

Se prefiere utilizar un poliol que contiene entre aproximadamente 70 a 40% de las porciones moleculares hidrófugas y correspondientemente de aproximadamente 30 a 60% de los grupos hidrófilos o porciones moleculares que consisten en unidades de $-(CH_2CH_2-O-)$. Los grupos hidrófugos en el poliol derivarán de bisfenoles aromáticos, de resinas de fenol-formaldehído, bisfenol A hidrogenado, ciclohexanodimetanol, y similares. Como se mencionó anteriormente, los grupos hidrófilos son contribuidos por el óxido de etileno. Estos polioles de poliéter normalmente se preparan haciendo reaccionar un compuesto polihidroxi con un óxido de alquileno en presencia de un catalizador que utiliza presión superatmosférica. La elección de los catalizadores no es crítica. Los catalizadores útiles para preparar estos poliéteres han sido descriptos en la preparación de agentes tensioactivos no iónicos. Luego de completarse la reacción, el catalizador se precipita preferiblemente o se elimina mediante el uso de resinas de intercambio de iones. Se ha hallado importante eliminar los últimos vestigios del catalizador de-

bido a que ciertos catalizadores que contienen álcali o halógeno pueden perjudicar el comportamiento de curado del sistema de recubrimiento final.

5 Como las resinas de polioliol, los agentes de entrecruzamiento de aminoplasto deben tener un peso molecular relativamente bajo cuando se utilizan en forma resinosa. Se ha indicado anteriormente aquí que ciertos de estos agentes de entrecruzamiento son utilizados en la forma monomérica tal como hexametilolmelamina o hexaquis(metoximetil)melamina.
10 El peso molecular promedio del agente de entrecruzamiento resinoso no debe exceder aproximadamente 1.000.

Si se desea, puede utilizarse un aducto de colofonio-anhídrido maleico con un número de ácido de aproximadamente 240 en las composiciones de la presente invención debido a
15 que es un excelente agente dispersante de pigmento y humectante. Dióxido de titanio requiere particularmente la adición de un agente humectante para ser uniformemente dispersado en la mezcla de resina de aminoplasto de polioliol poliéter. Este aumento en el humedecimiento del pigmento de
20 dióxido de titanio resulta en un aumentado lustre y una mejorada característica del flujo de la pintura. Sistemas entrecruzados por amino de poliéter pigmentado que no contienen agente humectante tienen pobre lustre y son muy difíciles de aplicar. Este aducto de maleico-colofonia, según se
25 utiliza en algunos de los ejemplos, es comercialmente asequible. Sin embargo, otros compuestos de número de ácido elevado compatible de bajo peso molecular pueden ser utilizados. Ejemplos de compuestos útiles son copolímeros de estireno-anhídrido maleico, polímeros de estireno-ácido acrílico,
30 anhídrido maleico-estireno, productos de reacción de

Diels-Alder y polímeros de alquil-ácido acrílico. Estos productos de bajo peso molecular tienen un número de ácido de aproximadamente 100 a 750 y son solubles en agua en presencia de una amina o álcali. El peso molecular preferido de estos agentes humectantes es por debajo de 5.000. El nivel requerido para obtener el humedecimiento puede ser de 0,1 a 5% en peso en base al peso total de la composición.

En algunos casos, si por ejemplo debe recubrirse un substrato metálico no limpio o sucio, se ha hallado ventajoso agregar una resina acrílica de superior peso molecular al sistema de entrecruzamiento de poliéter-amino como un agente de control de manera de mejorar el humedecimiento del substrato metálico. El terpolímero acrílico utilizado en algunos de los ejemplos precedentes tiene un peso molecular por encima de 10.000 y contiene grupos ácidos, preferiblemente grupos carboxílicos. El número de ácido debe estar entre 50 y 200.

Los agentes de entrecruzamiento de aminoplasto altamente o totalmente alquilados que contienen sistemas de poliéter requieren un catalizador ácido para reducir la temperatura de curado y disminuir el tiempo de curado. Este catalizador se agrega como una sal de amina al sistema de pintura. Durante el horneado la amina se disocia y se volatiliza, por lo cual el sistema se vuelve reactivo. Si se desea una baja temperatura de curado, es decir 125°C, debe utilizarse el catalizador no neutralizado. Dependiendo de la cantidad de catalizador ácido no neutralizado en el sistema de pintura, la vida de almacenamiento de esta composición puede ser reducida. Sorprendentemente se ha hallado posible formular sistemas que contienen estabilizador ácido que

se curan en menos de 8 hr a temperatura ambiente. Estas pinturas tienen una vida de almacenamiento, en forma catalizada, de más de 2 meses. Normalmente se recomienda que si se desea una baja temperatura de curado puede agregarse un catalizador ácido justo antes de utilizar la pintura.

En la tabla VII, a continuación, se indica una cantidad de catalizadores ensayados en estos sistemas. Catalizadores que pueden utilizarse para curar este sistema a 52-65° C también han demostrado curar a temperaturas ambiente.

Para sistemas de poliéter que contienen resina de urea-formaldehído se ha hallado que ácido fosfórico es un buen catalizador. Hexaquis(metoximetil)melamina ha demostrado una cura excelente con ácido p-toluenosulfónico.

Tabla VII

	Concentración de catalizador. Peso % respecto a sólidos aglutinantes.			
15	Temperatura de curado	51,7°C	65,5°C	121,1°C 148,9°
	Catalizador 1010 (pTSA)	5-10%		1-3%
	Acido nítrico al 70%	2%		0,5-1%
20	Acido sulfúrico	2%		0,1-0,5%
	Acido fosfórico	--		0,4-3%
	Cloruro de zinc	--		1-2%
	Bromuro de magnesio	--		1-3%
	Anhídrido maleico	--		2-4%
25	Anhídrido ftálico	--		2-4%

Los agentes de reticulación de amino no alquilados y los agentes de reticulación de aminoplasto parcialmente alquilados no requieren un catalizador ácido pero si se desea un curado más rápido puede utilizarse un catalizador ácido. En lugar de polímeros acrílicos, pueden utilizarse

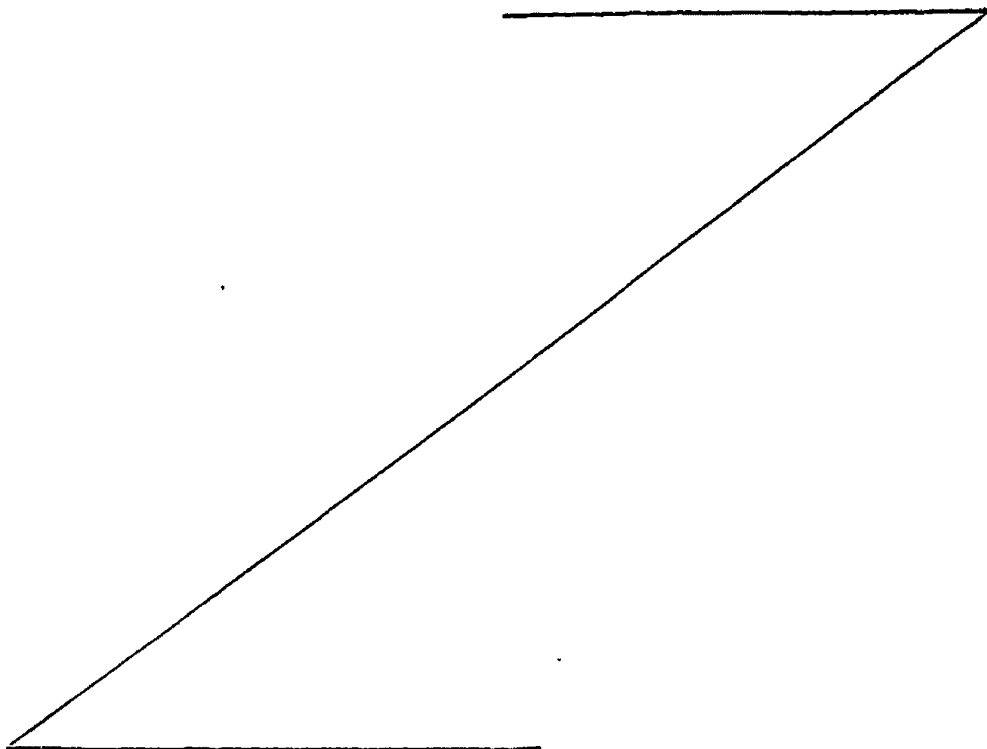
tensioactivos de silicona solubles en agua no iónicos para aumentar el humedecimiento del substrato y reducir las imperfecciones de la película. Tensioactivos de silicona no iónicos apropiados consisten en una estructura de silano hidrófuga y una cadena de óxido de etileno hidrófila.

La compatibilidad del poliol de poliéter y la mezcla de agente de entrecruzamiento de aminoplasto con agua es determinada por la compatibilidad en agua de los componentes individuales. Generalmente, si ambos componentes tienen una cierta compatibilidad con agua, la mezcla de los dos componentes tendrá una compatibilidad similar con agua. Por otro lado, si el poliol de poliéter utilizado en la mezcla es muy compatible con agua y es fácilmente dispersable en agua, debe utilizarse con dicho poliol un agente de entrecruzamiento hidrófugo comparativamente insoluble en agua y aún obtener una mezcla que es diluible en agua. Por lo mismo, si se utiliza un poliol de poliéter con limitada solubilidad en agua, un agente de reticulación de aminoplasto muy soluble en agua producirá una mezcla con una aumentada compatibilidad en agua. Para la mayoría de las aplicaciones, se ha hallado ventajoso utilizar mezclas de agentes de reticulación de aminoplasto y poliol de poliéter que son por lo menos diluibles en agua hasta el contenido de sólidos requerido para una facilidad de aplicación. A veces, una dilución adicional puede resultar en la precipitación de la mezcla. Esta selección de una mezcla con una solubilidad en agua parcial y limitada proporciona sistemas de recubrimiento que, cuando se aplican como películas, otorgan una mejorada resistencia al agua y a la corrosión.

Las porciones moleculares hidrófugas en las resinas

de poliol de poliéter de la presente invención derivan en parte de materiales aromáticos o cicloalifáticos. Estos materiales contienen además de los anillos aromáticos y cicloalifáticos, porciones moleculares hidrófugas y alifáticas tales como el grupo isopropilideno dispuesto entre los dos anillos aromáticos en un bisfenol A o dispuesto entre los dos anillos cicloalifáticos del bisfenol A hidrogenado. Otras porciones moleculares alifáticas hidrófugas pueden estar presentes en el sistema de poliol junto con los materiales aromáticos o cicloalifáticos tales como aquellos que derivan de óxido de propileno, y similares.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1^a.- Procedimiento para preparar composiciones de poliéter poliol, caracterizado porque comprende hacer reaccionar en caliente (A) una resina de poliéter poliol, diluible en agua, que contiene solamente átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno y opcionalmente un átomo de halógeno, que tiene un peso molecular promedio entre 250 y 2000, que tiene por lo menos dos grupos hidroxialcohólicos, que tiene de 80 a 20 %, en peso, de porciones moleculares hidrófilas que consisten en unidades de $-(CH_2CH_2-O-)$; con (B) un agente de reticulación de aminoplasto compatible que tiene un peso molecular promedio no mayor de 1000; a temperaturas superiores a 125°C, con preferencia entre 125 y 175°C aproximadamente.

15 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar un agente de reticulación alquilado con un alcohol de C_1-C_4 .

20 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque (A) se hace reaccionar en una cantidad que varía de aproximadamente 10 a 90 % y (B) se hace reaccionar correspondientemente en una cantidad que varía de aproximadamente 90 a 10 %.

25 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como (A) se hace reaccionar un producto de reacción de 4,4'-metilendifenol, óxido de propileno y óxido de etileno.

5^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como (A) se hace reaccionar un producto de reacción de 4,4'-isopropilidendifenol y óxido de etileno.

30 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como (A) se hace reaccionar un producto

de reacción de una resina de fenol-formaldehído y óxido de etileno.

5 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en un disolvente en una cantidad suficiente para proveer un contenido en sólidos de la mezcla de reacción en una cantidad entre aproximadamente 70 y 90 % en peso.

10 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque como (B) se hace reaccionar un agente de reticulación de formaldehído y urea C₁-C₄ alquilado.

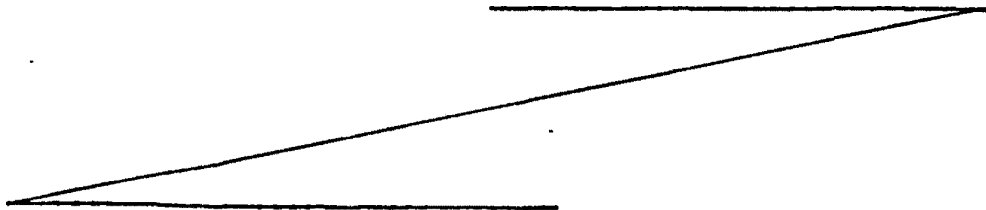
9ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque como (B) se hace reaccionar un agente de reticulación de formaldehído-melamina C₁-C₄ alquilado.

15 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque como (B) se hace reaccionar un agente de reticulación de formaldehído benzoguanamina C₁-C₄ alquilado.

11ª.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque como (B) se hace reaccionar hexaquis(metoximetil)melamina.

20 12ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 8, 9 y 10, caracterizado porque como agente de reticulación se hace reaccionar uno metilado.

25 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como (A) se hace reaccionar un producto de reacción de bisfenol A hidrogenado y óxido de etileno.



14^o.- Procedimiento para preparar composiciones de poliéster poliol, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 43 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid

14 ABR 1977
AMERICAN CYANAMID COMPANY

Dr. D. J. GARCIA Y LEROU
Dr. P. F. GARCIA L. GARCIA F. GARCIA

