



PATENTE DE INVENCION

(10) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	448798	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	9 JUN. 1976	

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 25 26 747.4	14 de Junio de 1.975	Alemania
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F, 08G	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SOLUCIONES DE COPOLIMERIZADOS. (A).		
(71) SOLICITANTE (S)		
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.		
(72) INVENTOR (ES)		
DR. WOLFGANG DRUSCHKE DR. HELMUT JAEGER Ing. DR. RICHARD HOENE		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
D. JAIME GOMEZ ACEBO Y MODET		

Las soluciones de copolimerizados de éster (met)-acrílico que se derivan de ésteres metacrílicos y especialmente de ésteres acrílicos de alcoholes conteniendo 4 a 12, sobre todo 4 a 8 átomos de carbono son conocidas. Como disolventes contienen en la mayoría de los casos cetonas, tales como acetona y metil-
5 etilcetona, y/o ésteres, tales como etilacetato y butilacetato, así como en caso dado adicionalmente hidrocarburos aromáticos, tales como benceno y/o tolueno. Además, tales soluciones de poliacrilato pueden contener adicionalmente también gasolina. Se emplean en la industria para la obtención de recubrimientos adhesivos, pudiendo ascender la relación de mezcla de acetona a gasolina (margen de ebullición 60 a 90°C) para poli-n-butil-
10 acrilato a 20 : 80 hasta 25 : 75 por ciento en peso.

También es conocido adicionar a tales soluciones de poliacrilato las resinas adherentes usuales, p.ej. ésteres de colofonio, resinas de hidrocarburo, colofonio hidrogenado, alcohol abietílico esterificado con ácido ftálico, resinas terpenfenólicas o resinas de ciclohexanona-formaldehído. Si bien mediante tales
15 aditivos se logra aumentar la pegajosidad de los recubrimientos preparados a partir de las soluciones, pero al mismo tiempo se reduce aún más la cohesión de por si poco elevada de las
20 películas de polibutilacrilato.

También los recubrimientos adhesivos a partir de soluciones de adhesivos a base de caucho que generalmente contienen resinas pegajosas de la clase arriba mencionada, presentan una excelente adherencia (tack), pero en algunos casos la cohesión de las películas y sobre todos su estabilidad al envejecimiento deja mucho que desear:

Las láminas adhesivas así preparadas amarillean rápidamente y su adherencia disminuye.

De la publicación de solicitud de patente alemana 2 134 688 se conoce la obtención de recubrimientos autoadherentes a partir de mezclas de (A) copolimerizados de éster acrílico y (B) 0,5 a 8 por ciento en peso, referido a la cantidad de los copolimerizados (A), de resinas de melamina-formaldehído, así como en caso dado adicionalmente disolventes orgánicos, en los cuales son solubles los copolimerizados (A) y las resinas (B). Los copolimerizados (A) contienen además de hasta un 99,7 por ciento en peso en acrilatos de alcanoles conteniendo 6 a 12 átomos de carbono, incorporado por polimerización un 0,3 a 10 por ciento en peso de ácidos mono o dicarboxílicos monoolefinicamente insaturados conteniendo 3 a 5 átomos de carbono, tales como ácido acrílico o ácido maleico, o monómeros vinílicos conteniendo por lo menos un grupo hidroxilo. Los copolimerizados (A) pueden contener adicionalmente hasta un 60 por ciento en peso de ésteres carboxílicos monoolefinicamente insaturados con 4 a 7 átomos de carbono, tales como vinilacetato,

etilacrilato y etilmetacrilato o n-butilacrilato y 0 a 10 por
ciento en peso de otros monómeros olefinicamente insaturados,
tales como estireno, acrilamida, acrilonitrilo, vinilpirroli-
dona o ácido vinilsulfónico. Como disolventes (C) entran en
5 consideración el etilacetato, el n-butilacetato, la acetona,
la dimetilcetona, la ciclohexanona, el benceno, el tolueno, los
xilenos, las fracciones de gasolina con puntos de ebullición de
entre 50 y 150°C, el ciclohexano, el dioxano, el tetrahidro-
furano o el di-terc.-butiléter, siendo de especial interés el
10 etilacetato, ciclohexano y las mezclas de acetona con gasolina
del margen de ebullición de 60 a 95°C y estando las cantidades
de disolvente comprendidas entre 30 y 60, especialmente 40 y
50 por ciento en peso. Sin embargo, los valores de adhesión
que se obtienen según estos procedimientos conocidos, por ejem-
15 plo en cintas adhesivas, dejan en muchos casos algo que desear,
ya que dependen fuertemente de la duración del secado en la
reacción de endurecimiento, y no es posible obtener recubri-
mientos adhesivos con estas masas conocidas evaporando los di-
solventes empleados simplemente a temperaturas por debajo de
20 50°C.

Se ha encontrado ahora que son especialmente apropiadas para
la obtención de recubrimientos y revestimientos adhesivos las
soluciones de copolimerizados (A) a partir de

- 25 (a) un 50 a 99,5 por ciento en peso de ésteres (met)acrílicos
de alcoholes conteniendo 4 a 12 átomos de carbono,

(b) 0,5 a 15 por ciento en peso de ácidos monocarboxílicos α,β olefinicamente insaturados con 3 a 24 átomos de carbono,

(c) 0 a 5 por ciento en peso de ácidos dicarboxílicos mono-olefinicamente insaturados con 4 a 5 átomos de carbono y

5

(d) 0 a 30 por ciento en peso de otros monómeros olefinicamente insaturados

en hidrocarburos alifáticos de un margen de ebullición de 50 a 150°C, que contienen un 1 a 20 por ciento en peso, referido a los copolimerizados (A) de resinas de melamina-formaldehído (B) modificados, solubles en hidrocarburos alifáticos y que no reaccionan con los copolimerizados (A), y, referido a todos los disolventes, 0 a 40 por ciento en peso de otros disolventes orgánicos con puntos de ebullición comprendidos entre 50 y 150°C. Además, se pueden emplear las nuevas soluciones para la obtención de sustratos planos, impregnados, así como para obtener masas para empaquetaduras.

10

15

Los copolimerizados (A) pueden prepararse en forma usual a partir de los monómeros (a), (b) y en caso dado (c) y (d) y tienen en su mayoría un valor K de 30 a 100, preferentemente 60 a 90, determinándose los valores K según Fikentscher, Cellulosechemie, tomo 13 (1932), páginas 58 y sig. en soluciones al 1 % en tetrahidrofurano a 23°C. La polimerización de los monómeros (a) y (b) así como en caso dado adicionalmente (c) y (d) se puede llevar a cabo p.ej. en dispersión acuosa o en ausencia de disolvente,

20

25

pero preferentemente se realizará en solución, empleándose generalmente los catalizadores de polimerización usuales, formadores de radicales. Como disolventes para la polimerización en solución entran en consideración especialmente los hidrocarburos alifáticos de un margen de ebullición de 50 a 150°C, así como los otros disolventes (c) que se mencionan más abajo. Los ésteres acrílicos y metacrílicos de alcanoles con 4 a 12 átomos de carbono empleados como monómeros (a) se derivan preferentemente de n-butilalcohol, isobutilalcohol, 2-etilhexanol y/o además n-decanol y laurilalcohol, prefiriéndose los ésteres acrílicos. Como monómeros (b) entran en consideración, especialmente en cantidades de hasta un 5 por ciento en peso, p.ej. los ácidos monocarboxílico α, β olefinicamente insaturados con 3 a 5 átomos de carbono, que además del grupo carboxilo no presentan otros grupos funcionales, tales como el ácido acrílico, metacrílico y el ácido crotónico. Son especialmente interesantes como comonómeros (b), que se encuentran polimerizados en los copolimerizados en cantidades de preferentemente 1 a 15 por ciento en peso, los monoésteres de ácidos dicarboxílicos α, β olefinicamente insaturados con 3 a 4 átomos de carbono, tales como el ácido maléico, el ácido fumárico o el ácido itacónico con alcanoles lineales o ramificados, preferentemente no terciarios con 1 a 20, preferentemente 2 a 10 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, n-hexanol, 2-etilhexanol, n-decanol,

alcohol laurílico y estearílico. Como ejemplos para monoalquil-
ésteres de ácido dicarboxílico especialmente apropiados de esta
categoría sean mencionados el mono-n-butiléster, monoisobutil-
éster y mono-2-etilhexiléster de ácido maléico, fumárico e ita-
cónico. Además puede mencionarse el monometiléster de ácido
5 maléico, el monoisopropiléster de ácido fumárico, el mono-2-
etilhexiléster de ácido itacónico, el monolauriléster de ácido
fumárico, el monoesteariléster de ácido maléico y el mono-etil-
éster de ácido itacónico. Como ácidos dicarboxílicos monoolefí-
nicamente insaturados, apropiados con 4 a 5 átomos de carbono
10 que pueden estar contenidos como comonómeros (c) en los copoli-
merizados (A) en cantidades de 0 a 5 por ciento en peso, en la
mayoría de los casos sólo hasta 2 por ciento en peso, sean men-
cionados sobre todo el ácido maléico, el ácido fumárico y el
15 ácido itacónico. Como otros monómeros olefínicamente insatura-
dos (d) entran en consideración especialmente los ésteres de
ácidos monocarboxílicos α,β olefínicamente insaturados con
3 a 5 átomos de carbono, tales como el ácido acrílico o met-
acrílico, con alcoholes conteniendo 1 a 3 átomos de carbono,
20 tales como especialmente metilacrilato, metilmetacrilato y etil-
acrilato, los dialquilésteres de ácidos dicarboxílicos α,β
monoolefínicamente insaturados con 4 a 5 átomos de carbono que
se derivan en su mayoría de alcoholes con 1 a 8 átomos de car-
bono, tales como dimetilmaleinato, di-n-butilmaleinato, di-2-
25 etilhexilfumarato y dimetilitaconato, los hidroxialquilésteres

de ácidos monocarboxílicos α, β monoolefínicamente insaturados con 3 a 5 átomos de carbono que presentan en la mayoría 2 a 3 átomos de carbono en los grupos alquilo, tales como especialmente el β -nitroxietilacrilato y metacrilato, el β -hidroxipropilacrilato y metacrilato y el β -hidroxibutilacrilato, los monómeros monovinilaromáticos, tales como particularmente el estireno, y los vinilésteres de ácidos carboxílicos alifáticos saturados con en la mayoría 2 a 12 átomos de carbono, tales como vinilacetato, vinilpropionato, vinillaurato y los vinilésteres de ácidos carboxílicos alifáticos ramificados, 1,3-dienos, tal como especialmente el butadieno, así como en cantidades de en la mayoría de los casos solamente hasta un 7 por ciento en peso de nitrilos de ácidos carboxílicos α, β monoolefínicamente insaturados, tales como especialmente el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo, los N-vinillactamas, tales como N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama, así como además en cantidades de en la mayoría solamente hasta un 5 por ciento en peso de amidas de ácidos carboxílicos, a saber mono y dicarboxílicos α, β monoolefínicamente insaturados con en la mayoría 3 a 5 átomos de carbono, tales como en especial la acrilamida, la metacrilamida, la amida de ácido crotónico, la diamida de ácido maléico y la monoamida de ácido maléico, así como la amida de ácido itacónico, y los ácidos sulfónicos monoolefínicamente insaturados, como particularmente el ácido vinilsulfónico, el metalilsulfonato y el ácido β -acrilamido-

propanosulfónico.

Las soluciones de la invención han de contener como componente (B) unas resinas de melamina-formaldehído modificadas, solubles en hidrocarburos alifáticos que no reaccionan con los copolimerizados (A). Como margen de temperatura en el cual puede excluirse en este caso generalmente una reacción entre los copolimerizados (A) y las resinas (B) entra en consideración el margen de entre 50 y 150°C. Hay pocas resinas de melamina-formaldehído en caso dado modificadas, conocidas que son solubles en hidrocarburos alifáticos de un margen de ebullición de 50 a 150°C. Como ejemplos sean mencionadas las resinas totalmente eterificadas con alcoholes, especialmente n-butanol o isobutanol a partir de melamina y en la mayoría 2 a 4 moles de formaldehído por mol de melamina. Tales resinas de melamina-formaldehído eterificadas reaccionan con los copolimerizados (A) en la solución en los hidrocarburos alifáticos a 30 hasta 150°C, formándose resinas de melamina-formaldehído (B) que ya no reaccionan con otro copolimerizado (A) y que son solubles en los hidrocarburos alifáticos. A tales resinas de melamina-formaldehído se da preferencia para las nuevas soluciones. También se puede hacer reaccionar por ejemplo resinas de melamina-formaldehído parcialmente eterificadas con los mismos alcoholes, a partir de 1 mol de melamina y preferentemente 2 a 4 moles de formaldehído, con los copolimerizados (A) en solución por ejemplo en hidrocarburos alifáticos de un margen de

ebullición de 50 a 150°C, formándose resinas de melamina-formaldehído que son solubles en hidrocarburos alifáticos y que no reaccionan con el copolimerizado (A). En este caso se obtienen resinas de melamina-formaldehído (B) modificadas solubles en

5 hidrocarburos alifáticos también partiendo en la reacción con los copolimerizados (A) de aquellas resinas de melamina-formaldehído que no son solubles en hidrocarburos alifáticos. Estas resinas de melamina-formaldehído modificadas también se prefieren y se obtienen asimismo a una temperatura de reacción de

10 generalmente 30 a 150°C, preferentemente 40 a 100°C. Durante la reacción de las resinas de melamina-formaldehído en caso dado solubles en hidrocarburos alifáticos que pueden ser parcialmente o totalmente eterificados, pero que no tienen que ser eterificados, puede resultar ventajoso emplear un exceso en co-

15 polimerizado (A) junto con hidrocarburos alifáticos de un margen de ebullición de 50 a 150°C y en caso dado hasta un 40 por ciento en peso, referido a todos los disolventes, en otros disolventes, empleándose el copolimerizado (A) y la resina de melamina-formaldehído en una proporción cuantitativa tal que

20 el producto final contenga después de terminada la reacción un 1 a 20 por ciento en peso, referido a los copolimerizados (A) sin reaccionar, de las resinas de melamina-formaldehído (B) modificadas, solubles en hidrocarburos alifáticos y que ya no reaccionan con los copolimerizados (A) que se formaron durante

25 la reacción. Las resinas de melamina-formaldehído en caso dado

parcialmente eterificadas que se utilizan como productos de partida para las resinas (B) pueden prepararse en forma usual, tal y como se describe, por ejemplo, en Methoden der Organischen Chemie, editorial Georg Thieme, Stuttgart, tomo XIV/2, 1963, páginas 357 - 371.

5

Para las nuevas soluciones entran en consideración como resinas (B) también aquellas resinas de melamina-formaldehido modificadas, solubles en hidrocarburos alifáticos que se obtienen haciendo reaccionar resinas de melamina-formaldehido total o parcialmente eterificadas a partir de 1 mol de melamina y en la mayoría 2 a 4 moles de formaldehido con polímeros presentando otros grupos carboxilo. Como tales polímeros entran en consideración p.ej. los productos de reacción de resinas de hidrocarburo o aceites de polibutadieno con ácidos dicarboxílicos olefinicamente insaturados y/o sus anhídridos, además con resinas alquídicas. Tales reacciones pueden llevarse a cabo en caso dado en los hidrocarburos alifáticos y/o disolventes (C), pudiendo hallarse la temperatura a entre 30 y 150°C, preferentemente entre 40 y 100°C y la proporción ponderal de las resinas de melamina-formaldehido a los polímeros conteniendo otros grupos carboxilo en la mayoría de los casos entre 1 : 1 y 1 : 100, especialmente 1 : 10 y 1 : 50. En algunos casos las reacciones pueden realizarse en ausencia de disolventes, pero generalmente se han de evitar condiciones bajo las cuales se forman productos gelificados.

10

15

20

25

5 Como disolventes orgánicos (C) que se pueden emplear adicionalmente a los hidrocarburos alifáticos de un margen de ebullición de 50 a 150°C, sean mencionados los alcoholes, tales como metanol, etanol, isopropilalcohol, n-propanol, isobutanol, metil, etil y butilglicol, los ésteres, tales como etilacetato, n-butylacetato, metil y etilglicolacetato, así como en caso dado los éteres cíclicos, tales como tetrahidrofurano y dioxano, las cetonas, tales como especialmente acetona y metiletilcetona, así como los hidrocarburos aromáticos, líquidos a temperatura ambiente, tales como benceno, tolueno y xilenos. Como hidrocarburos alifáticos de un margen de ebullición de 50 a 150°C entran en consideración además del hexano, el ciclohexano, metilciclohexano y heptano, sobre todo las fracciones de gasolina del margen de ebullición de 50 a 100°C. En caso de utilizarse para las soluciones conforme a la invención unas mezclas a partir de hidrocarburos alifáticos y otros disolventes orgánicos, el contenido en éstos últimos ascenderá vetajosamente a menos del 30 por ciento en peso, referido a la cantidad total en disolventes.

20 Las soluciones objeto de la invención contienen junto con los copolimerizados (A) y las resinas de melamina-formaldehído modificadas (B) en la mayoría un 10 a 70, especialmente un 30 a 60 por ciento en peso, referido a toda la solución, en hidrocarburos alifáticos de un margen de ebullición de 50 a 150°C.

25 y en caso dado otros disolventes orgánicos (C). Especialmente

5 en la obtención de recubrimiento adhesivos se emplearán también con contenidos más elevados que el 70 por ciento en peso de disolvente total, por ejemplo un 80 a 90 por ciento en peso, referido al peso total de la solución. En algunos casos se pres-
tan soluciones de la invención con un contenido más bajo en di-
solventes, por ejemplo de un 10 a 20 por ciento en peso, para
la obtención de masillas para empaquetaduras.

10 Las soluciones de la invención como tales se prestan preferen-
temente para la obtención de revestimientos o recubrimientos
adhesivos. Para ello se pueden adicionar las cantidades usuales
de las resinas adherentes usuales que se mencionaron por ejem-
plo más arriba en la descripción del estado de la técnica. En
algunos casos, las soluciones conforme a la invención pueden
15 contener un exceso en resinas de melamina-formaldehído comple-
tamente eterificadas, sin reaccionar con el copolimerizado (A).

Las soluciones objeto de la invención que contienen, en caso dado,
aditivos de la clase mencionada se pueden aplicar, al utilizar-
las como agentes para la obtención de capas o recubrimientos ad-
hesivos, sobre los sustratos planos usuales, por ejemplo sobre
20 papel, cartón, celofán, madera, metales, así como láminas a
partir de cloruro de polivinilo, polipropileno, polietileno o
polietilenglicoltereftalato en caso dado plastificados, en for-
ma usual por ejemplo por extensión, extrusión-laminación, ro-
dillos, cuchilla dosificadora o colada. De los recubrimientos
25 recién obtenidos se pueden evaporar los disolventes en caso

dado a temperatura ambiente o un poco más elevada, por lo general a temperaturas de entre 0 y 150°C, preferentemente 20 y 80°C, obteniéndose independientemente de la temperatura de secado unos recubrimientos uniformemente bien adherentes que presentan una elevada cohesión y una buena pegajosidad superficial y una excelente estabilidad al envejecimiento. Por las bajas temperaturas de secado posibles, se pueden cubrir sustratos planos, en el presente caso láminas de cloruro de polivinilo, con capas adhesivas de elevada calidad, lo que no es posible empleando mezclas de adhesivos que se han de reticular a temperaturas por encima de 70°C. El secado de recubrimientos, revestimientos e impregnaciones que se obtienen empleando las soluciones de la invención se puede realizar en forma usual utilizando radiadores de calefacción o dispositivos de circulación de aire caliente. Ya que un contenido en disolventes de los recubrimientos reduce la cohesión de los mismos, se puede calentar a temperaturas por encima de 70°C, p.ej. a 120°C, con el fin de acelerar la evaporación total del disolvente, pero esto también depende de la clase de instalación de secado utilizada.

Las propiedades de adherencia de sustratos planos que se recubrieron empleando las soluciones de la invención se pueden evaluar midiendo la resistencia al cizallamiento como medida para la cohesión y la estabilidad a la peladura como medida sumaria para la cohesión y la adherencia superficial. Para el

ensayo se recubren láminas de polietilenglicoltereftalato de tal forma con las soluciones de la invención que se obtenga una capa seca 25 μm de gruesa. Todos los disolventes se evaporan a 23°C o bien 120°C y 1 atmósfera. La lámina recubierta, secada se
5 corta en cintas 2 cm de anchas y éstas se aplican sobre una placa de latón cromada. La placa con las cintas se almacena por 24 horas a 23°C y un 65 % de humedad relativa del aire.

Al medir la estabilidad a la peladura se quitan las cintas de
10 ensayo paralelamente a la capa adherente con una velocidad de 300 mm/min hacia atrás. La fuerza que se necesita para ello se mide.

Al medir la estabilidad a cizallamiento se corta una superficie adhesiva de 20 x 25 mm, se sujeta la placa perpendicularmente y
15 la parte de la cinta adhesiva sobresaliente se carga con un peso de 1 kg. Se determina el tiempo hasta que se depega la cinta. La medición se lleva a cabo a 23°C y a 50°C. Todas las mediciones se repiten tres veces.

20 Las partes y los por cientos indicados en los siguientes ejemplos se refieren al peso. En los ejemplos (AD) significa la ruptura de adhesión y (K) la ruptura de cohesión.

Ejemplo 1

25 Un copolimerizado (A) a partir de 95 partes de 2-etilhexilacrilato, 3 partes de ácido acrílico y 2 partes de mono-n-butilmaleinato se preparan copolimerizando los monómeros en

solución en 54 partes de gasolina del margen de ebullición de 65 a 95°C bajo adición de 0,15 partes de azodiisobutironitrilo a temperatura de ebullición y bajo enfriamiento a reflujo. El valor K del copolimerizado asciende a 59, su índice de ácido a 29.

5

A 100 partes de la solución del copolimerizado (A) se agrega a temperatura ambiente 1,3 partes de resina de melamina-formaldehído eterificada con n-butanol que es soluble en gasolina y cuya proporción molar de melamina a formaldehído a butoxilo asciende a 1 : 5,5 : 5 (etapa preliminar de la resina de melamina-formaldehído B). Ahora se calienta la mezcla en un recipiente resistente a la presión por 1 hora a 40°C y luego se deja enfriar. Se obtiene una solución que contiene todavía 56 partes de copolimerizado (A) sin reaccionar y 10 partes de la resina de melamina-formaldehído obtenida durante el calentamiento y modificada con el copolimerizado (A).

10

15

La solución clara, diluída con gasolina del margen de ebullición de 65 a 95°C a un contenido sólido de un 40 % que se presta en especial para la obtención de recubrimientos adhesivos se ensaya en la forma arriba indicada en cuanto a sus valores de adherencia de los recubrimientos obtenibles a partir de ella. Se obtienen los siguientes valores:

20

resistencia a la peladura (AD) en $[N]$ a 23°C

25

(a) secado por 24 horas a 23°C = 8,2

(b) secado por 30 seg. a 120°C = 6,5

La resistencia al cizallamiento (K) a 23°C y 50°C ascendió, independientemente de que si se secó por 24 horas a 23°C o 30 seg. a 120°C en cada caso a más de 24 horas.

5 En la obtención del copolimerizado (A) se puede sustituir el 2-etilhexilacrilato por n-butylacrilato; en este caso se obtiene un resultado similar.

Ejemplo 2

10 A una solución de 65 partes del copolimerizado (A) indicado en el ejemplo 1 en 35 partes de gasolina del margen de ebullición de 65 a 95°C se agregan 1,3 partes de una resina de melamina-formaldehído eterificada con n-butanol cuya relación molar de melamina a formaldehído a butoxilo es igual a 1 : 4 : 2, en forma de una solución en 1,3 partes de etanol. La mezcla se
15 agita por 2 horas a 50°C, desapareciendo la turbidez que se ha formado al comienzo. Antes del calentamiento el valor K de la mezcla asciende a 59 y durante el calentamiento sube a 70. La solución clara del copolimerizado (A) con la resina de melamina-formaldehído (B) modificada con el copolimerizado (A) se
20 diluye adicionándole n-heptano a un 40 % de sólido y la solución obtenida se ensaya en la forma arriba indicada en cuanto a los valores de adherencia de películas obtenibles a partir de ella.

25 La resistencia a la peladura (AD) a 23°C ascendió en caso de un secado por 24 horas a 23°C a 7,5 N, en caso de un secado por 30 segundos a 120°C a 6,8 N. La estabilidad al cizallamiento (K)

ascendió tanto en el secado por 24 horas a 23°C, como en el secado por 30 segundos a 120°C y con una temperatura de ensayo de 50°C en cada caso a más de 24 horas.

5

Ejemplo 3

10

Bajo adición de 0,15 partes de azodiisobutironitrilo se polimerizan 93 partes de 2-etilhexilacrilato y 7 partes de monoisobutilmaleinato, disuelto en 43 partes de gasolina del margen de ebullición de 65 a 95°C, bajo ebullición y enfriamiento a reflujo. La solución del copolimerizado (A) al 70 % se mezcla con 2 partes de la resina de melamina-formaldehído indicada en el ejemplo 2 que están disueltas en 2 partes de etanol, y la mezcla se calienta por 11 horas a reflujo hasta ebullición. El valor K de la mezcla antes de comenzada la reacción asciende a 57 y sube durante el calentamiento a 69 sin que aumente más al seguir calentando. La mezcla de reacción clara, obtenida se diluye con n-hexano a un contenido sólido de un 40 % y los valores de adherencia de recubrimientos obtenidos a partir de ella se ensayan en la forma arriba indicada. La resistencia a la peladura (AD) a 23°C asciende a

15

20

(a) después de 24 horas de secado a 23°C, 7,8 N

(b) después de 30 segundos de secado a 120°C, 7,3 N.

25

La resistencia al cizallamiento (K) medida a 23°C y 50°C asciende tanto al secar por 24 horas a 23°C o por 30 segundos a 120°C, en cada caso a más de 24 horas.

Empleando en la obtención del copolimerizado (A) 88 partes de 2-etilhexilacrilato y adicionalmente 5 partes de acrilonitrilo o estireno se obtienen resultados similares.

Ejemplo 4

5

10

15

20

25

65 partes de 2-etilhexilacrilato, 30 partes de vinilacetato y 3 partes de mono-2-etilhexilmaleinato se disuelven en 54 partes de acetona y se polimerizan por 8 horas bajo adición de 0,15 partes de azodiisobutironitrilo hirviendo a reflujo. A la solución al 65 % obtenida se añade una solución de 2 partes de la resina de melamina-formaldehido eterificada, sin modificar que se indica en el ejemplo 2 en 2 partes de etanol y se calienta la mezcla por 2 horas bajo agitación a 50°C. La mezcla obtenida se diluye con gasolina del margen de ebullición de 65 a 95°C hasta que el contenido en sólido ascienda a un 30 por ciento en peso. En la solución se encuentran 29,4 partes de copolimerizado (A), 0,6 partes de una resina de melamina-formaldehido (B) modificada con el copolimerizado (A) y 70 partes de una mezcla a partir de 15 partes de acetona, 0,6 partes de etanol y 54,4 partes de gasolina. La solución está apropiada para la obtención de recubrimientos adhesivos. Los valores de adherencia que se pueden lograr con ellos se determinan en la forma arriba indicada. La resistencia a la peladura (AD) a 23°C asciende después de un secado de 24 horas a 23°C a 5,2 N, después de un secado de 30 segundos a 120°C a 4,9 N. La resistencia al cizallamiento (K) a 23°C y 50°C asciende, bajo las condiciones indicados para la resistencia a la peladura en cada

caso a más de 24 horas.

Ejemplo 5

5 Bajo adición de 0,2 partes de azodiisobutironitrilo en 54 partes de ciclohexano se prepara un copolimerizado a partir de 91 partes de 2-etilhexilacrilato, 2 partes de acrilonitrilo, 3 partes de etilacrilato, 1,5 partes de ácido acrílico y 2,5 partes de mono-n-propilmaleinato bajo ebullición y enfriamiento a reflujo. La solución al 65 % del copolimerizado (A) obtenida se
10 mezcla con 3 partes de la resina de melamina-formaldehído indicada en el ejemplo 1 y se agita por 4 horas a 60°C. El valor K de la mezcla asciende al comienzo de la reacción a 64 y sube durante el calentamiento a 72. A continuación, se ajusta la mezcla con ciclohexano a un contenido sólido de un 35 por ciento
15 en peso. A la mezcla se añaden 10 partes de una resina soluble en ciclohexano con el punto de reblandecimiento de 80 - 90°C (anillo y bola, ASTM E 28-67 T) que consta de ésteres de glicerina de ácidos resínicos parcialmente hidrogenados.

20 Los valores de adherencia de recubrimientos preparados a partir de la solución se ensayan en la forma arriba indicada.

La resistencia a la peladura (AD) a 23°C asciende a:

- a) después de secar por 24 horas a 23°C: 10,5 N
- 25 b) después de secar por 30 segundos a 120°C: 10,1 N

Como resistencia al cizallamiento a 23°C y 50°C se midieron

tanto después de secar por 24 horas a 23°C como al recar por 30 segundos a 120°C en cada caso más de 24 horas.

5 Se obtiene un resultado similar empleando para la obtención del copolimerizado (A) en lugar del ácido acrílico la misma cantidad de acrilamida o metacrilamida o empleando solamente 80 partes de 2-etilhexilacrilato y adicionalmente 11 partes de vinil-laurato.

10 Ejemplo comparativo

Se trabaja como en el ejemplo 2 pero con la diferencia de que la mezcla después de adicionarle la resina de melamina-formaldehído eterificada con n-butanol se agita solamente por 15 minutos a 20°C. El valor K de la mezcla permanece inalterada. 15 La mezcla turbia que contiene 65 partes de copolimerizado (A) indicado en el ejemplo 1 y 1,3 partes de la resina de melamina mencionada en ejemplo 2 se diluye como en el ejemplo 2 por adición de n-heptano a un contenido sólido de un 40 %.

20 La resistencia a la peladura a 23°C de los recubrimientos obtenidos a partir de la mezcla obtenida en la forma arriba indicada después de un secado de 24 horas a 23°C asciende a 6,2 [N], después de un secado de 5 minutos a 120°C a 5,9 [N] (AD). La resistencia al cizallamiento (K) asciende después de secar por 24 horas a 23°C a 10 minutos, al secar por 30 segundos a 120°C 25 a 12 minutos y al secar durante 5 minutos a 120°C a 14 horas.

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 modificación de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de soluciones de copolimerizados (A) a partir de

- (a) un 50 a 99,5 por ciento en peso de ésteres (met)acrílicos de alcanoles conteniendo 4 a 12 átomos de carbono,
- (b) 0,5 a 15 por ciento en peso de ácido monocarboxílicos α, β olefinicamente insaturados con 3 a 24 átomos de carbono,
- (c) 0 a 5 por ciento en peso de ácidos dicarboxílicos mono-olefinicamente insaturados con 4 a 5 átomos de carbono y
- (d) 0 a 30 por ciento en peso de otros monómeros olefinicamente insaturados

en hidrocarburos alifáticos de un margen de ebullición de 50 a 150°C que tienen; referido a los copolimerizados (A), un 1 a 20 por ciento en peso de resina de melamina-formaldehido modificadas (B) solubles en hidrocarburos alifáticos que no reaccionan con los copolimerizados (A) y, referido a todos los disolventes, un 0 a 40 por ciento en peso de otros disolventes orgánicos (C) con puntos de ebullición entre 50 y 150°C, caracterizado porque los copolimerizados (A) se hacen reaccionar en solución en los hidrocarburos alifáticos a 30 hasta 150°C con resinas de melaminas-formaldehido de tal forma que la proporción de copolimerizado (A) a resina de melamina-formaldehido modificada en la mezcla de reacción que puede contener todavía hasta un 40 por ciento en peso de otros disolventes (C), referido a todos los disolventes,

MGE

esté comprendida al final de la reacción entre 100 : 1 hasta 100 : 20.

2.- Procedimiento para la obtención de soluciones de copolimerizados (A), tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

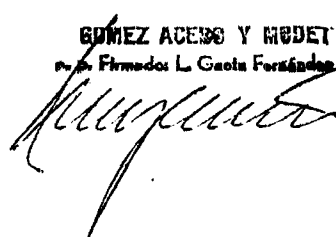
Esta Memoria consta de 22 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1 JUN. 1976

BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

GÓMEZ ACEBO Y NEDET

por el Firmado: L. García Fernández



ME