



10 ES	11 21	NUMERO <b>449494</b>	10 A3
22		FECHA DE PRESENTACION 2-7-1976	

P.- 63.458  
P 22 60 610.6

PATENTE DE INTRODUCCION

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08L/C09D
------------------------	---

54 TITULO DE LA INVENCIÓN "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DISPERSIONES ESTABLES, NO ACUOSAS, DE POLIMEROS"
--

56 PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION Francia, 31 de Enero de 1974, N° 74/03332
---

71 SOLICITANTE (S) BOLLIG & KEMPER
---------------------------------------

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Vitalisstrasse 114, 5 Köln-Bickendorf, República Federal Alemana
---

72 INVENTOR (ES)
------------------

73 TITULAR (ES)
-----------------

74 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ
---

1 El invento concierne a un procedimiento para la preparación de dispersiones no acuosas, estables, de polímeros mediante polimerización por radicales de compuestos con dobles enlaces polimerizables.

5 Tales dispersiones de polímeros, también denominadas organosoles, encuentran utilización múltiple en la técnica de los barnices. La oportuna composición se ajusta en general a las propiedades deseadas del barniz endurecido.

10 De acuerdo con un procedimiento conocido se dispone previamente un producto de reacción de melamina-formaldehído alcohilado en un disolvente en lo esencial alifático, y se hace reaccionar con diferentes monómeros vinílicos, tales como acrilatos de alcohol, metacrilatos de alcohol, estireno, acrilonitrilo y/o acrilamida y compuestos con grupos OH y COOH capaces de reaccionar, tales como acrilatos de hidroxialcohol, metacrilatos de hidroxialcohol, ácido acrílico y/o ácido metacrílico. La reacción puede ser catalizada mediante dinitrilo de ácido azoisobutírico o mediante peróxidos, tales como por ejemplo peróxido de lauroilo y peróxido de benzoilo.

15 Es necesario trabajar bajo una atmósfera de gas protector.

20 La dispersión obtenida de acuerdo con este procedimiento tiene un contenido de sustancias sólidas de como máximo 55%. A pesar de la elevada proporción de disolventes la dispersión se presenta en forma de un jarabe espeso, que a consecuencia de su tenacidad y de su mala consistencia para rociado puede ser aplicado con dificultades según el procedimiento de rociado sobre los objetos a barnizar. En lu-

25

30

1 gar de ello, debe ser aplicado por vertido o colada sobre  
ellos. La subsiguiente distribución no garantiza no obstan-  
te ni un espesor uniforme de las capas ni una superficie li  
sa. Una desventaja especial de este procedimiento ha de ser  
5 vista en el hecho de que ya al comienzo debe establecerse  
fijamente una determinada resina amínica y no se puede pre-  
parar una dispersión estable de polímero que luego pueda  
ser mezclada a libre elección para la correspondiente utili-  
zación con una resina amínica apropiada o también con otro  
10 aditivo. De este modo se ofrecería la posibilidad, mediante  
la elección especial de la resina amínica, de regular en ca-  
da caso las propiedades del barniz endurecido. Una pigmen-  
tación de esta dispersión de polímero conocida lleva apare-  
jadas dificultades, ya que la dispersión, al agregar los  
15 pigmentos, es destruida con facilidad.

El invento tiene establecida la misión de pro-  
porcionar un procedimiento sencillo, de acuerdo con el cual  
se pueda preparar una dispersión no acuosa, estable, de po-  
límero, a la cual se pueda agregar para la correspondiente  
20 utilización, a libre elección, una resina amínica y/o otro  
aditivo. La dispersión de polímero debe ser apropiada para  
la pigmentación, ha de tener una elevada proporción de sus-  
tancias sólidas junto con una viscosidad lo más baja posi-  
ble, con el fin de hacer posible, al existir una buena con-  
25 sistencia para rociado, una aplicación sobre los objetos de  
acuerdo con el cómodo procedimiento de rociado.

Es objeto del invento un procedimiento para la  
preparación de dispersiones no acuosas, estables, de polí-  
mero mediante polimerización por radicales de compuestos  
30 con dobles enlaces polimerizables en disolventes predominan

1 temente alifáticos, que está caracterizado porque en un polímero previo a base de

a) compuestos con dobles enlaces polimerizables y

5 b) compuestos con dobles enlaces polimerizables y grupos hidroxilo y/o epoxi capaces de reaccionar, tras la dilución con disolventes predominantemente alifáticos, se injertan

c) otros compuestos con dobles enlaces polimerizables.

10 La dispersión de polímero se distingue por propiedades especialmente buenas cuando los compuestos a) y c) contienen en conjunto hasta 5% en moles de compuestos que tienen tanto dobles enlaces polimerizables como también grupos carboxilo capaces de reaccionar. Además es ventajoso que los compuestos c) posean grupos hidroxilo y/o epoxi capaces de reaccionar. La dispersión de polímero se mezcla convenientemente, para disminuir su viscosidad, con disolventes aromáticos, especialmente xileno.

15 Como disolvente alifático apropiado entra en consideración, por ejemplo, Kristallöl 2l (márgenes de ebullición 135-180°C), al que se pueden agregar en pequeñas cantidades alcoholes inferiores, tales como propanol, butanol o pentanol. En lugar de los disolventes de cadena recta puede emplearse también disolventes alifáticos ramificados o cíclicos, tales como ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano. En la elección del disolvente es importante que su margen de ebullición sea tan elevado que los catalizadores utilizados, tales como dinitrilo de ácido azoisobutírico o peróxidos, tales como peróxido de lauroilo o benzoilo, puedan descomponerse en radicales a la temperatura de ebullición. Además de ello el punto de ebullición debe encon-

20

25

30

1 trarse por debajo del punto de fusión del polímero dispersa  
do. En caso contrario la dispersión se rompe a la temperatu  
ra de ebullición, es decir se forman dos fases separadas.  
De modo enteramente general puede decirse que el disolvente  
5 debe mantener al polímero previo en solución y al producto  
final en dispersión.

En el disolvente previamente dispuesto se ha-  
cen reaccionar los compuestos a) y b) a la temperatura de  
ebullición, al tiempo que se agita y se pone a reflujo, in-  
10 corporándolos en el espacio de  $1\frac{1}{2}$  horas uniformemente en el  
recipiente de reacción. Los compuestos a) pueden ser, por  
ejemplo, diferentes metacrilatos y acrilatos, tales como  
metacrilato de butilo, dimetacrilato de glicol, metacrilato  
de metilo, acrilato de butilo y metilo, anhídridos de los  
15 ácidos metacrílico, acrílico, crotonico, citracónico, fumá  
rico, maleico, ésteres de estos ácidos con alcoholes monova  
lentes, o compuestos vinílicos aromáticos, tales como esti  
reno, divinilbenceno, o también aminas, tales como vinila  
mina, alilamina; los compuestos b) pueden ser metacrilato  
20 de glicidilo, acrilato de glicidilo, acrilato de 2-hidroxi  
propilo, acrilato de hidroxietilo, ácido acrílico, ácido me  
taacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido citracó  
nico, ácido fumárico y ácido maleico.

Evidentemente existe todavía un gran número de  
25 otros compuestos con grupos vinilo o vinilideno, tales como  
por ejemplo cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, ace  
tato de vinilo, metilestireno, viniltolueno o, de modo en  
teramente general, con doble enlace polimerizable, que pue  
den ser empleados según el procedimiento de acuerdo con el  
30 invento.

1                    Los catalizadores son incorporados juntamente  
con los reaccionantes en el medio de reacción. No obstante,  
pueden ser añadidos por sí solos al medio de reacción ya al  
comienzo de la misma. Con el fin de hacer progresar la poli-  
5                    merización previa hasta tanto que el polímero previo permanezca  
todavía justamente en solución, es ventajoso agregar  
a la solución de reacción, después de alrededor de 30 minu-  
tos, una pequeña cantidad de catalizador en solución en el  
espacio de 10 minutos. Después de ello se sigue agitando a  
10                    reflujo a la temperatura de ebullición durante 2 horas más.

                  El polímero previo entonces obtenido se presen-  
ta en solución casi saturada. Esta solución, por lo general,  
con el fin de evitar una gelificación, debe ser diluída an-  
tes de la reacción ulterior con los compuestos c). Convenien-  
15                    temente se escoge para la dilución el disolvente que ya  
constituye un componente principal de la solución. No obs-  
tante, pueden utilizarse adicionalmente también otros di-  
solventes, tales como por ejemplo ésteres bien capaces de  
disolver, especialmente acetato de butilo.

20                    Si se trata de Kristallöl 21 como agente di-  
luyente, se calienta a una temperatura no superior a 90°C.  
Luego, en el espacio de 5 horas, se injertan con agitación  
otros compuestos con dobles enlaces polimerizables. Son a-  
proprios, por ejemplo, acrilato de hidroxietilo, acrilato  
25                    de metilo, estireno, ácido metacrílico, divinilbenceno, áci-  
do acrílico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido fu-  
márico, ácido maleico, los anhídridos de los ácidos mencio-  
nados, sus ésteres con alcoholes polivalentes así como és-  
teres de ácidos orgánicos saturados con alcoholes insatura-  
30                    dos.

1                   Uno o varios de estos compuestos en mezcla son  
añadidos uniformemente con agitación constante a una tempe-  
ratura no superior a 90°C a la solución del polímero pre-  
vio. Estos compuestos c) deben contener juntamente con los  
5                   compuestos a), en lo posible, no más de 5% en moles de com-  
puestos que, además de dobles enlaces polimerizables, ten-  
gan también grupos carboxilo capaces de reaccionar.

                  Es especialmente ventajoso que los compuestos  
c) posean grupos hidroxilo y/o epoxi capaces de reaccionar.  
10                   Tales compuestos son ácidos monocarboxílicos y dicarboxíli-  
cos insaturados, tales como los ácidos metacrílico, acríli-  
co, itacónico, citracónico, fumárico y maleico, acrilato de  
hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de  
15                   hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de  
glicidilo y acrilato de glicidilo. También esta segunda eta-  
pa de reacción es acelerada mediante catalizadores conoci-  
dos, tales como dinitrilo de ácido azoisobutírico, peróxido  
de lauroilo o benzoflo. Una vez terminada la adición la tem-  
peratura de reacción es mantenida con agitación durante  
20                   aproximadamente  $1\frac{1}{2}$  horas. Después de ello se enfría con len-  
titud. Si el Kristallöl 21 constituye el componente princi-  
pal del disolvente, se ajusta la solución a una temperatura  
de aproximadamente 50°C. A esta temperatura puede diluirse  
con un disolvente aromático, tal como por ejemplo benceno,  
25                   tolueno, xileno u otros productos de petróleo aromáticos.  
Para ello se necesita sólo una cantidad relativamente peque-  
ña, por ejemplo 5% de toda la dispersión. De este modo, sin  
disminuir esencialmente el contenido de sustancia sólida,  
se reduce de modo importante la viscosidad. A continuación  
30                   se enfría a la temperatura ambiente.

1 Por lo demás, no se obtiene ninguna dispersión si se diluye ya a temperaturas elevadas con el disolvente aromático.

5 La dispersión de polímero obtenida de este modo constituye un barniz autorreticulante, que puede utilizarse ya sin otros aditivos. Este se endurece totalmente a temperaturas de aproximadamente 150°C. No obstante, de modo conveniente, se mezcla la dispersión de polímero con resinas amínicas, especialmente resinas de melamina, ya que  
10 con tales mezclas se pueden obtener ya a 110-120°C películas suficientemente reticuladas con propiedades físicas excelentes, tales como especialmente dureza, estabilidad frente a los disolventes y a los ácidos así como resistencia a la intemperie. No obstante, en lugar de la resina de melamina son apropiadas también otras resinas amínicas, tales  
15 como resinas de urea, de benzoguanidina y de tiourea. Estas resinas pueden ser añadidas sin más en una cantidad hasta de 40%, referido al contenido de sustancias sólidas de la dispersión de polímero. No obstante, pueden agregarse  
20 también resinas acrílicas compatibles. Las resinas acrílicas y también las resinas amínicas pueden ser pigmentadas por lo demás de antemano sin dificultades. Estas resinas pigmentadas, al ser añadidas a la dispersión de polímero de acuerdo con el invento, no conducen a ninguna destrucción  
25 de la dispersión.

Las ventajas logradas con el invento han de ser vistas especialmente en el hecho de que, de modo sencillo, se puede obtener una dispersión de polímero con un contenido extraordinariamente elevado de sustancias sólidas  
30 de 59-60% y una viscosidad notablemente más baja de 55"

1 (según la norma DIN 53.211 en vaso de precipitados de 4  
m/m). A causa de la baja viscosidad y, como consecuencia de  
la buena consistencia para rociado que resulta de ello, la  
aplicación sobre los objetos puede efectuarse de acuerdo  
5 con el cómodo procedimiento de rociado, que tiene importan-  
tes ventajas con respecto a los otros procedimientos cono-  
cidos. A libre elección se pueden agregar antes del uso, de-  
pendiendo de las propiedades pretendidas del barniz termi-  
nado, resinas amínicas y/o resinas acrílicas compatibles  
10 con la dispersión de polímero. Es especialmente ventajoso  
que a estos aditivos pueden agregarse sustancias de pigmen-  
tos, lo cual no sirve para muchas dispersiones conocidas.

Otra ventaja más del procedimiento de acuerdo  
con el invento ha de ser vista en el hecho de que se puede  
15 trabajar a la temperatura de ebullición, de modo que la tem-  
peratura puede ser regulada automáticamente y de esta mane-  
ra se impide un deterioro de la dispersión, que podría per-  
turbar las subsiguientes técnicas de utilización y las pro-  
piedades de la película terminada. En muchos procedimientos  
20 conocidos se debe procurar cuidadosamente el mantenimiento  
de un determinado margen de temperaturas.

No obstante, en lugar del polímero previo pue-  
den utilizarse también, de modo ventajoso, poliésteres in-  
saturados usuales en el comercio con grupos hidroxilo lí-  
25 bres, en solución. Pero también los compuestos c) pueden  
ser reemplazados por tales productos. Como ejemplos se men-  
cionarán: Uniset 9541, Nouryset G y Nouryset T. También se  
encuentran a disposición tales poliésteres insaturados ba-  
ratos con grupos hidroxilo libres, de modo que pueden ser  
30 empleados sin más según el procedimiento de acuerdo con el

1 invento. Evidentemente este modo de procedimiento modifica-  
do del invento no se limita a poliésteres insaturados con  
grupos hidroxilo libres. En lugar de ello pueden utilizar-  
se, de modo ventajoso, también otros polímeros insaturados  
5 con grupos capaces de reaccionar apropiados, tales como por  
ejemplo el grupo amino.

#### EJEMPLO 1

10 Una mezcla de disolventes a base de 250 g de  
Kristallöl (márgenes de ebullición 135-180°C) y 100 g de  
n-propanol (márgenes de ebullición = 95-97°C) es calentada  
hasta la temperatura de ebullición. Después de ello las si-  
guientes sustancias son incorporadas en el espacio de 90  
15 minutos en la mezcla hirviendo de disolventes: 150 g de me-  
tacrilato de butilo, 200 g de acrilato de butilo, 60 g de  
acrilato de 2-etilhexilo, 30 g de metacrilato de glicidilo,  
50 g de acrilato de 2-hidroxi-propilo y 2,5 g de dinitrilo  
de ácido azoisobutírico. La adición se efectúa con constan-  
20 te agitación. Lo mismo ocurre con todas las siguientes eta-  
pas de reacción. Después de 30 minutos más se agrega a esto  
lentamente, en el espacio de 10 minutos, una mezcla de 0,5  
g de dinitrilo de ácido azoisobutírico, 25 g de Kristallöl  
21 y 25 g de n-propanol y toda la carga de reacción es man-  
25 tenida a la temperatura de ebullición durante 2 horas más.  
A 200 g de esta solución se añaden 200 g de Kristallöl 21,  
y después de ello a una temperatura no superior a 90°C se  
agregan, en mezcla, 160 g de acrilato de hidroxietilo, 80  
g de metacrilato de metilo, 80 g de estireno, 20 g de áci-  
30 do metacrílico, 100 g de acrilato de butilo, 20 g de dimeta

1 acrilato de glicol y 7 g de dinitrilo de ácido azoisobutírico. Esta adición se efectúa en el espacio de 5 horas. Después de ello se mantiene la temperatura de reacción durante  $1\frac{1}{2}$  horas más en un valor no superior a 90°C, y luego se  
5 enfría lentamente a alrededor de 50°C, se diluye con 72 g de xileno y se enfría adicionalmente hasta la temperatura ambiente.

La dispersión así obtenida tiene según la norma DIN 53.211 (medido en un vaso de precipitados de 4 m/m)  
10 una viscosidad de 55" y un contenido de sustancia sólida de 59-60%.

Los barnices preparados a partir de esta dispersión son autorreticulables y se endurecen a temperaturas de aproximadamente 150°C. Por adición de resinas amínicas  
15 apropiadas, tales como resinas de melamina-formaldehído, incluso en forma alcohilada, se obtienen barnices que en estado no catalizado proporcionan películas suficientemente reticuladas ya a 100-120°C. También pueden agregarse resinas acrílicas compatibles con la dispersión de polímero.  
20 Las resinas acrílicas o amínicas añadidas pueden haber sido pigmentadas previamente.

#### EJEMPLO 2

25 Una mezcla de disolventes a base de 300 g de Kristallöl 21 y 225 g de n-butanol (punto de ebullición aproximadamente 118°C) es calentada a la temperatura de ebullición. Después de ello, en el espacio de 90 minutos, se incorporan en la mezcla hirviendo de disolventes con agitación permanente, 300 g de acrilato de butilo, 225 g de  
30

1 acrilato de 2-etilhexilo, 162 g de estireno, 120 g de ácido  
acrílico y 10 g de dinitrilo de ácido azoisobutírico. Des-  
pués de 30 minutos adicionales se añade a la solución hir-  
viendo una mezcla de 1 g de dinitrilo de ácido azoisobutíri-  
5 co, 25 g de Kristallöl 21 y 25 g de propanol en el espacio  
de 10 minutos. Después de ello toda la carga de reacción es  
mantenida durante 2 horas más a la temperatura de ebulli-  
ción. 225 g de la solución obtenida de este modo son mezcla  
10 dos con 150 g de acetato de butilo (margen de ebullición:  
124-129°C) y 150 g de Kristallöl 21 y se calientan a 80°C.  
A esta temperatura se añade uniformemente a la mezcla en el  
espacio de 5 horas, con constante agitación, una mezcla de  
10 g de peróxido de lauroilo, 180 g de estireno, 45 g de  
metacrilato de glicidilo, 150 g de acrilato de hidroxietilo  
15 y 180 g de Kristallöl 21. Después de la adición, la tempe-  
ratura de 80°C es mantenida durante 1  $\frac{1}{2}$  horas más, y des-  
pués de ello se enfría. La dispersión así obtenida tiene ya  
una viscosidad satisfactoria, de modo que se hace innecesario  
efectuar otra dilución con un disolvente adicional. La  
20 proporción de sustancias sólidas de esta dispersión es de  
aproximadamente 50%, la viscosidad es de 32" (medido según  
norma DIN 53.211 en el vaso de precipitados de 4 m/m).

Dependiendo de la utilización de adecuadas mez-  
clas de monómeros resultan, al efectuar la pigmentación  
25 (véase Ejemplo 1) barnices con diferentes efectos de brillo.

### EJEMPLO 3

En lugar del polímero previo de los Ejemplos  
30 1 y 2 se calientan a 90°C 100 g de Nouryset T y 20 g de

1 n-propanol. A esta temperatura se agregan, agitando perma-  
nentemente en el espacio de 5 horas 160 g de estireno, 180  
g de metacrilato de metilo, 16 g de ácido metacrílico, 7 g  
de peróxido de lauroilo y 100 g de Kristallöl 21. Sin dilu-  
5 ción adicional se obtiene una dispersión de baja viscosi-  
dad, que se reticula a 120°C.

EJEMPLO 4.

10 En lugar del polímero previo de los Ejemplos  
1 y 2 se mezclan 100 g de Nourysat T y 20 g de n-propanol y  
en las mismas condiciones de reacción que en el Ejemplo 3  
se añaden 160 g de estireno, 180 g de metacrilato de meti-  
lo, 16 g de ácido metacrílico, 25 g de éster de ácido ma-  
15 leico, 8 g de peróxido de benzoilo y 100 g de Kristallöl  
21. Sin dilución adicional se obtiene de este modo una dis-  
persión de baja viscosidad, que se reticula a aproximada-  
mente 120°C.

20 De acuerdo con este modo de procedimiento de  
los Ejemplos 3 y 4 se pueden utilizar en general ésteres a  
base de alcoholes polivalentes y de ácidos monocarboxíli-  
cos y dicarboxílicos insaturados así como a base de alcoho-  
les insaturados con ácidos monocarboxílicos y dicarboxíli-  
cos saturados o insaturados.

25

= REIVINDICACIONES =

Los puntos de invención propia, no nueva, pero  
no establecida, practicada ni divulgada en España, que se  
30 presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente

1 de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en  
las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Procedimiento para la preparación de dis-  
persiones, estables, no acuosas, de polímeros mediante poli-  
merización por radicales de compuestos con dobles enlaces  
polimerizables en disolventes predominantemente alifáticos,  
caracterizado porque en un polímero previo a base de a) com-  
puestos con dobles enlaces polimerizables y b) compuestos  
con dobles enlaces polimerizables y grupos hidroxilo y/o  
10 epoxi capaces de reaccionar, tras diluir con disolventes  
predominantemente alifáticos, se injertan c) otros compues-  
tos con dobles enlaces polimerizables.

15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,  
caracterizado porque los compuestos a) y c) contienen en  
conjunto hasta 5% en moles de compuestos, que tienen tanto  
dobles enlaces polimerizables como también grupos carboxilo  
capaces de reaccionar.

20 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones  
1ª y 2ª, caracterizado porque los compuestos c) poseen gru-  
pos hidroxilo y/o epoxi capaces de reaccionar.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones  
1ª a 3ª, caracterizado porque la dispersión de polímero,  
con el fin de disminuir su viscosidad, es mezclada con di-  
solventes aromáticos, especialmente xileno.

25 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones  
1ª a 4ª, caracterizado porque a la dispersión de polímero  
se añaden soluciones de resinas amínicas, especialmente de  
resinas de melamina.

30 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones  
1ª a 5ª, caracterizado porque a la dispersión de polímero

1 se añaden hasta 40% de resinas amínicas, referido a su con-  
tenido de sustancias sólidas.

7a.- Procedimiento según las reivindicaciones  
1a a 7a, caracterizado porque a la dispersión de polímero  
5 se añaden resinas acrílicas compatibles.

8a.- Procedimiento según las reivindicaciones  
1a a 7a, caracterizado porque las resinas amínicas o acrí-  
licas añadidas han sido pigmentadas previamente.

9a.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DIS-  
10 PERSIONES ESTABLES, NO ACUOSAS, DE POLIMEROS.

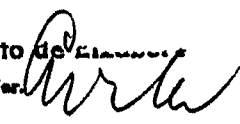
Tal y como se ha descrito en la Memoria que  
antecede y con los fines que se han especificado.

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

15

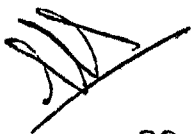
Madrid, 24 JUL 1976

P.A.

Alberto de Eizaguirre  
Por Poder 

20

25



30

FMM.