



- 7 MAR. 1978

**CONCEDIDA**

**PATENTE DE INVENCION**

ES	(11) NUMERO	455.531	(10) A 1
	(22) FECHA DE PRESENTACION	1.2.77	

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
665.488	10 - 3 - 1976	EE.UU. de A.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09D	

(64) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES DE RECUBRIMIENTO SOLUBLES EN DISOLVENTES ORGANICOS, A BASE DE GLICOLURILOS.

(71) SOLICITANTE (S)

AMERICAN CYANAMID COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

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

(72) INVENTOR (ES)

Girish Gordhar Parekh.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. José Miguel Gómez-Acebo y Pombo.

La presente invención se relaciona con una composición de glicolurilo parcial o totalmente alquilado, que es un material polímero no auto entrecruzante que contiene como un grupo reactivo uno o mas grupos carboxilo, grupos hidroxil alcoholicos o grupos de amida, estando dichos grupos presentes en una cantidad de 0,5 % a 25 % en peso en base al peso de dicho material polímero, y de 0,5 % a 5,0 % en peso, en base al peso total de dicho glicolurilo y material polímero. La composición puede estar en la forma de una dispersión acuosa si el material polímero es dispersado en agua o soluble en solvente orgánico si el material polímero es soluble en solvente orgánico.

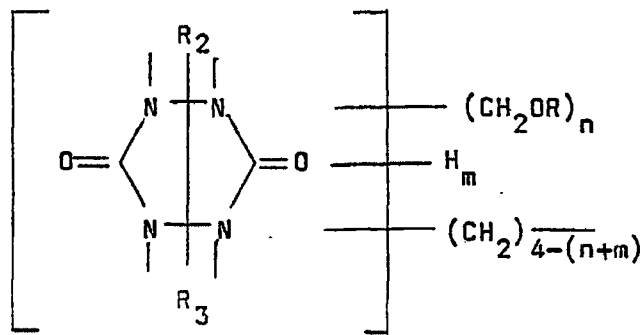
Acabados metálicos orgánicos han sido comercialmente obtenibles durante un gran número de años. Los recubrimientos de materiales naturales tales como aceite de linasa fueron reemplazados con el tiempo por materiales polímeros sintéticos. Frecuentemente estos materiales anteriores eran disueltos en solventes orgánicos y depositados por medio de cualquiera de un número de métodos convencionales sobre sustratos metálicos y secados u horneados para producir el recubrimiento deseado sobre los sustratos metálicos. Algunas de estas composiciones de recubrimiento anteriores no eran tan duras ni tan químicamente resistentes hacia solventes y ácidos como era deseado y por consiguiente, desarrollos adicionales produjeron mezclas de materiales polímeros entrecruzables que fueron utilizadas en combinación con un agente de entrecruzamiento que, cuando la combinación era utilizada como un recubrimiento sobre un sustrato metálico y luego horneada de manera de convertir el material polímero entrecruzable y el agente de entrecruzamiento a un estado termoestabilizado, de

manera de proveer una película resistente química dura. Actualmente, los agentes de entrecruzamiento mas comunmente utilizados se basan en triazinas tales como melamina, benzoguanamina o las úreas, incluyendo úrea en sí y tioúrea. Sin embargo, estos agentes de entrecruzamiento no satisfacen todas las necesidades actuales y aplicaciones de recubrimiento nuevas en desarrollo. Estas aplicaciones de recubrimiento nuevas en desarrollo requieren en algunos casos un comportamiento total superior que aquel que es obtenible actualmente con los agentes de entrecruzamiento ya conocidos. En tiempos mas recientes, debido a consideraciones ecológicas, es deseable proporcionar sistemas acuosos que proporcionen una dispersión acuosa de los materiales mezclados si bien tal provisión no está destinada a reemplazar totalmente los sistemas solventes.

La presente invención se encuentra en el campo de resinas de recubrimiento y provee una solución de solvente orgánico o una dispersión acuosa de una mezcla o combinación de ciertos derivados de glicolurilo total o parcialmente alquilado y ciertos materiales polímeros no autoentrecruzables, no gelificados y dispersables en solvente orgánico o agua que son catalizadas y que pueden depositarse sobre un sustrato mediante cualquiera de un número de métodos, incluyendo recubrimiento, rociado, inmersión, cepillado, recubrimiento por rodillo, y electrodeposición y similares y luego de la aplicación de la composición de recubrimiento al sustrato metálico, el sustrato recubierto se hornea a la temperatura apropiada en donde el agente de entrecruzamiento mediante la ayuda del catalizador ácido, se entrecruza con el material polímero y produce una película resistente química dura.

De acuerdo con la presente invención se provee

una dispersión acuosa o soluble en solvente orgánico de una mezcla de aproximadamente 2 % a aproximadamente 50 % en peso, (A) un derivado de glicolurilo que tiene la forma estructural:



5 en donde  $n$  es un entero redondo entre 1 y 4 inclusive;  $m$  es un entero redondo entre 0 y 2 inclusive;  $R$  es hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono inclusive,  $R_2$  y  $R_3$  son separadamente hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono inclusive o un radical  
 10 fenilo, y correspondientemente de aproximadamente 98 % a aproximadamente 50 % en peso, de (B) un material polímero normalmente no autoentrecruzable (bajo condiciones normales de horneado) no gelificado, y soluble en solvente orgánico o dispersable en agua, conteniendo dicho material polímero como grupos  
 15 reactivos, cualquiera de uno o mas de grupos carboxilo, grupos hidroxilo alcohólico o grupos de amida en donde la cantidad de dichos grupos es de por lo menos aproximadamente 0,5 % en peso, y no mas de aproximadamente 25 % en peso, en base al peso total de dicho material polímero; y (C) de aproximada  
 20 mente 0,05 % a 5,0 % en peso, de un catalizador ácido en base al peso total de (A) y (B), en donde dichos grupos reactivos de (B) son reactivos por calor con (A) y en donde dichos por-

centajes de (A) y (B), en peso, totalizan 100 % y se basan en el peso de sólidos totales de (A) y (B). Las condiciones normales de horneado para estos recubrimientos generalmente son de 200° C. o menos durante 30 minutos o menos.

5                    En los últimos 10 años, han ocurrido cambios notables en la tecnología de recubrimiento orgánico. Ha habido un énfasis en aumento sobre los sistemas de recubrimiento libres de contaminación tales como emulsión acuosa, recubrimiento portado por agua, electrodeposición, recubrimientos en polvo y recubrimientos curables por luz ultravioleta. Los agentes de entrecruzamiento existentes en base a malamina, las guanaminas, incluyendo benzoguanamina, o úrea y úreas sustituidas no satisfacen todos los requerimientos del presente mercado de recubrimiento. Los derivados de glicolurilo utilizados en la presente invención representan una nueva clase de agentes de entrecruzamiento, cuyo material de partida es glicolurilo y también es conocido como acetilendiúrea que se prepara haciendo reaccionar dos moles de úrea con un mol de glicolal. El glicolurilo puede metilolarse, parcial o totalmente, haciendo reaccionar un mol de glicolurilo con entre uno y cuatro moles de formaldehído. Cuando el glicolurilo se metilola totalmente, se identifica como tetrametilol glicolurilo. Los glicolurilos metilolados pueden alquilarse ya sea parcial o totalmente, dependiendo si el glicolurilo está parcial o totalmente metilolado o no y dependiendo además si se desea o no la alquilación parcial o total. Si el tetrametilol glicolurilo se hace reaccionar con una cantidad seleccionada de un alcohol monohídrico alifático o cicloalifático que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, se puede producir, por ejemplo, el tetra(alcoxi metil)glicolurilo o los glicolurilos parcial-

10

15

20

25

30

mente alquilados. Estos alcoholes monohídricos pueden ser alcoholes primarios o secundarios. Los alcoholes monohídricos que pueden utilizarse para lograr esta alquilación pueden ser metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, alcohol n-amílico, alcohol n-hexílico, isobutanol, isopropanol, s-butanol, ciclohexanol y similares.

Algunos de estos derivados de glicolurilo ya se encuentran identificados en la bibliografía química pero de manera de ilustrar el método para su preparación, se dan los siguientes ejemplos en donde todas las partes son partes en peso a menos que se indique lo contrario. Estos ejemplos se dan primordialmente con el propósito de ilustración y cualquier enumeración específica del detalle que estos contienen no debe interpretarse como una limitación en el caso excepto como se indica en las cláusulas adjuntas.

#### Preparación de glicolurilo.

En un recipiente de reacción apropiado equipado con agitador, termómetro y condensador de reflujo, se introdujeron 765 partes de úrea y 875 partes de agua. A esta suspensión se introdujeron 282 partes de ácido sulfúrico concentrado y la mezcla se calentó a 70° C., se agregó lentamente a la solución clara 605 partes de glioxal (solución acuosa al 40 % y libre de formaldehído) de manera que la temperatura de reacción se mantiene entre 75 - 80° C. Luego de la adición del glioxal, la mezcla de reacción se mantuvo a 75° C. durante 1 hora y luego se enfrió. El glicolurilo cristalino separado se filtró y se lavó con agua y una solución acuosa cáustica diluída. El glicolurilo obtenido luego de secar tiene un p.f. de 298 - 300° C. y el rendimiento era de 88 % (525 partes).

Preparación de tetrametilol glicolurilo.

En un recipiente de reacción apropiado equipado con un agitador, termómetro y condensador de reflujo, se introdujeron 688 partes (10 moles) de formaldehído acuoso (44 %) y el pH se reguló a 6,7 con 22 partes de solución de NaOH 0,5 N. A esta solución, se agregó 284 partes (2 moles) de glicolurilo a 40° C. Durante la reacción, la temperatura se dejó elevar hasta 55° C. En esta etapa, la mayor parte del glicolurilo se puso en solución. Luego de aproximadamente 15 minutos, el pH se reguló a 8,0 con partes de NaOH 0,5 N. Se obtuvo una solución de color amarillo pálido clara. La solución clara se destiló a 80° C. bajo presión reducida para eliminar agua, hasta que el contenido del recipiente de reacción era de aproximadamente 640 partes. El jarabe en el recipiente se vertió en 800 partes de metanol. El precipitado cristalino blanco se filtro y se secó. El rendimiento total del tetrametilol glicolurilo era de 483 partes (92 % de rendimiento) y p.f. 132 - 135° C.

Preparación de tetrabutoximetil glicolurilo.

En un recipiente de reacción apropiado equipado con un agitador, termómetro y condensador de reflujo se introdujeron 1.000 partes (13,5 moles) de n-butanol y 7,0 partes de ácido nítrico concentrado y 20 partes de agua. A esta mezcla se agregó 200 partes de tetrametilol glicolurilo (0,76 moles) y la mezcla de reacción se agitó a 40° C. durante dos horas. La mezcla de reacción se volvió una solución clara. Luego se destiló a presión reducida entre 45 - 50° C. para eliminar la mezcla azeótropa de butanol/agua. Luego de eliminarse 260 partes de la mezcla de n-butanol/agua, se agregaron 260 partes de n-butanol a la solución clara y la temperatura

de reacción se produjo a 22 - 25º C. La solución se neutralizó con caústico al 10 % hasta un pH de 9 - 10, seguido por eliminación de mas de la mezcla de n-butanol/agua bajo presión reducida. El residuo se filtro con un auxiliar de filtro. El jarabe de blanco de agua resultante tenía una viscosidad Gardner-Holdt de Y-Z (25º C.). Los sólidos de cubeta eran 95 % (2 horas a 105º C.) y los sólidos de hoja eran de 97 % (45 minutos a 45º C.). Cromatografía por fase de gel indicó que el producto era 85 % monómero. La resonancia magnética nuclear (rmn) del producto confirmó la estructura del monómero como que era tetrabutoximetil glicolurilo.

Preparación de tetrabutoximetil glicolurilo.

En un recipiente de reacción apropiado equipado con un agitador, termómetro y condensador de reflujo se introdujeron 344 partes (5 moles) de formaldehído acuoso (44 %) y el pH se reguló a 7,5 con 6 partes de solución de NaOH 0,5 N. A esta solución, se agregó 142 partes de glicolurilo (1 mol) y la mezcla de reacción se calentó a 50º C. Se agregaron dos partes de solución de NaOH 0,5 N para regular el pH a 7,0. En media hora, la mezcla de reacción se volvió una solución clara. Luego se enfrió a 25º C. y el pH se reguló a 7,4 con tres partes de solución de NaOH 0,5 N. La solución de color amarillo pálido clara luego se destiló a 55º C. bajo presión reducida para eliminar agua. Luego de eliminarse 150 partes de agua se agregó al jarabe resultante 740 partes (10 moles) de n-butanol y 1 parte de ácido nítrico concentrado. La mezcla se calentó a reflujo con agitación. Luego de aproximadamente 10 minutos, la mezcla de reacción se volvió clara y de color blanco de agua; la temperatura de reflujo era de 95 - 98º C. El agua formada durante la reacción se decantó mediante el

uso de un aparato decantador convencional. En aproximadamente tres horas, se recogieron 150 partes de líquido decantado (agua con 8 % de n-butanol). La temperatura de reacción luego de ese período era de 115 - 116° C. Cuando por el decantador no se obtuvo mas agua, la solución se enfrió a 22 - 24° C. y se neutralizó con 10 partes de solución NaOH 0,5 N. El exceso de butanol se eliminó a presión atmosférica y lo último bajo presión reducida, y el jarabe residual se filtró en presencia de carbón vegetal activado y auxiliar de filtro. El rendimiento del jarabe resultante era de 410 partes (aproximadamente 87 % de rendimiento). Las otras características físicas eran como sigue: Sólidos de hoja: 98,4 %; Sólidos de cubeta: 94,7 %; Viscosidad Gardner-Holdt (25° C.): P-Q; Color Gardner: 1; Tolerancia de agua: 221.

15 Preparación de glicolurilo parcialmente metilado.

En un recipiente de reacción apropiado equipado con un agitador, termómetro, y condensador de reflujo se introdujeron 950 partes (30 moles) de metanol y 40 partes de ácido clorhídrico concentrado. A esta mezcla, se agregó 262 partes (1 mol de tetrametilol glicolurilo) y la mezcla de reacción se agitó a 25 - 30° C. En aproximadamente 15 - 20 minutos, todo el tetrametilol glicolurilo se puso en solución. Luego de media hora, la mezcla de reacción se neutralizó con 140 partes de bicarbonato de sodio y 20 partes de carbonato de sodio a 22 - 23° C. El pH luego de neutralización era de aproximadamente 8. La sal se filtró. El filtrado se concentró a 60° C. bajo presión reducida. El rendimiento del producto siruposo luego de la filtración de la sal era de 200 partes, que se diluyó hasta 90 % de sólidos con cellosolve. Las características del producto eran como sigue: Sólidos de hoja: 91,4 %; Sólidos

lidos de cubeta: 82,2 %; y Viscosidad Gardner-Holdt (25<sup>o</sup> C.): Z<sub>1</sub>. El IR del producto indicó que el producto metilado tenía una cantidad significativa de grupos de metilol no reaccionados.

5 Preparación de tetrametoximetil glicolurilo.

En un recipiente de reacción apropiado equipado con agitador, termómetro y condensador se introdujeron 640 partes (20 moles) de metanol y 20 partes de ácido nítrico con centrado al 70 %. A este metanol ácido, se introdujeron 262 partes (1 mol) de tetrametilol glicolurilo, y la mezcla de reacción se calentó a 40<sup>o</sup> C. con agitación. En aproximadamente 10 minutos, todo el tetrametilol glicolurilo se puso en solución. Cuando la mezcla de reacción se volvió clara, se enfrió a 22<sup>o</sup> C. y se agregaron 45 partes de solución de hidróxi do de sodio al 20 % para neutralizar la mezcla de reacción hasta un pH de 7 - 8. La solución clara neutralizada se calentó a 50 - 55<sup>o</sup> C. y se eliminaron 450 partes de metanol bajo presión levemente reducida. El residuo en el frasco se cristalizó al reposar durante unas pocas horas. Los sólidos cristalinos se filtraron y se lavaron con una pequeña cantidad de agua. El filtrado luego se purificó a 70-80<sup>o</sup> C. para eliminar toda el agua. El residuo sólido luego se disolvió en benceno y la sal no disuelta se eliminó por filtración. La solución de benceno se mezcló con una primera cosecha de cristales sólidos y se disolvió con benceno adicional y se filtró nuevamente. Al eliminarse el benceno, se obtuvieron 310 partes de tetrametoximetil glicolurilo (TMMGU). El rendimiento era de 25 97 %. Se cristalizó con benceno. El producto recristalizado tenía un punto de fusión de 116 - 118<sup>o</sup> C. La estructura de 30 TMMGU se confirmó por I.R., R.M.N. y análisis de nitrógeno.

Preparación de dimetoximetil dietoximetil glicolurilo.

En un recipiente de reacción apropiado equipado con agitador, termómetro y condensador, se introdujeron 320 partes (10 moles) de metanol, 460 partes de etanol (10 moles) y 20 partes de ácido nítrico con una concentración al 70 %. A esta mezcla alcohólica ácida, se introdujeron 262 partes (1 mol) de tetrametilol glicolurilo, y la mezcla de reacción se calentó a 40<sup>o</sup> C. con agitación. En aproximadamente 20 minutos, todo el tetrametilol glicolurilo se puso en solución. Cuando la mezcla de reacción se volvió clara, se enfrió a 22<sup>o</sup> C. y se agregaron 45 partes de solución de hidróxido de sodio al 20 % para neutralizar la mezcla de reacción hasta un pH de 7 - 8. La solución clara neutralizada se calentó lentamente a 105<sup>o</sup> C. bajo presión reducida, para eliminar sustancialmente toda la mezcla de alcohol-agua. El jarabe resultante se filtró en caliente a 80<sup>o</sup> C. para eliminar la sal inorgánica y otras impurezas. El rendimiento del dimetoximetil dietoximetil glicolurilo siruposo era de 320 gramos. La estructura de este producto se confirmó por R.M.N. Los sólidos de cubeta eran 95,0 % y los sólidos de hoja eran 98,5 %. La viscosidad Gardner-Holdt era de Z<sub>3</sub>-Z<sub>4</sub> (25<sup>o</sup> C.).

Los materiales de glucolurilo utilizados en la composición de la presente invención se identifican como derivados de glicolurilo a pesar del hecho de que muchos de los materiales utilizados en esta categoría serán compuestos de glicolurilo modificado. Por otro lado, puede tener lugar cierta medida de autocondensación en la preparación de estos derivados de glicolurilo que resultará en la producción de materiales polímeros tales como dímeros, trímeros, tetrámeros y similares que los colocaría en la categoría de productos de

condensación o materiales resinosos. Sin embargo, para uso en esta aplicación solamente se prefieren compuestos de bajo peso molecular, materiales resinosos o productos de condensación, esencialmente aquellos que tienen un peso molecular entre aproximadamente 200 y aproximadamente 2.000.

Estos derivados de glicolurilo pueden contener de uno a cuatro grupos metilol o pueden contener de uno a cuatro grupos alcoximetilo o cualquier combinación de uno a cuatro grupos metilol y grupos alcoximetilo. Cuando sólo hay un grupo metilol o sólo un grupo alcoximetilo, debe haber por lo menos un puente de metileno.

Entre los derivados de glicolurilo que pueden utilizarse como agentes de entrecruzamiento en las composiciones de la presente invención, están el dimetilol glicolurilo, trimetilol glicolurilo, tetrametilol glicolurilo, monometiléter de dimetilol glicolurilo, el dimetiléter de dimetilol glicolurilo, el trimetiléter de tetrametilol glicolurilo, el tetrametiléter de tetrametilol glicolurilo, tetraquisetoximetil glicolurilo, tetraquispropoximetil glicolurilo, tetraquisbutoximetil glicolurilo, tetraquisamiloximetil glicolurilo, tetraquishexoximetil glicolurilo y similares. Si se desea, se pueden utilizar éteres mixtos tales como el diéter, dimetiléteres de tetrametilol glicolurilo, dietil, dipropiléteres de tetrametilol glicolurilo, dibutil, dietiléteres de tetrametilol glicolurilo, dietil, dihexiléteres de tetrametilol glicolurilo y similares. Cuando se desea solubilidad en agua, se prefiere hacer uso de los derivados de alcoxi inferior tales como el tetraquismetoximetil glicolurilo. Por otro lado, cuando se deban utilizar dispersiones coloidales de dispersiones laticíferas, pueden utilizarse los derivados de alcoxi superior

tales como el tetraquisbutoximetil glicolurilo. Si se desea, estos agentes de entrecruzamiento pueden utilizarse solos o en combinación entre sí si bien se prefiere finalmente utilizar estos agentes de entrecruzamiento solos. La cantidad de los derivados de glicolurilo utilizados en las composiciones de la presente invención puede variar entre aproximadamente 2 % y aproximadamente 50 %, en peso, en base al peso total de sólidos de los derivados de glicolurilo y el material polímero no autoentrecruzante, no gelificado y dispersable en agua. Se prefiere utilizar los derivados de glicolurilo en una base de porcentaje en peso que varía entre aproximadamente 10 % y 40 %, en peso, sobre la misma base. Obviamente, estará entonces presente en la composición entre aproximadamente 50 % y aproximadamente 98 %, en peso, del material polímero no autoentrecruzante y preferiblemente entre aproximadamente 60 % y 90 %, en peso, de dicho material polímero, sobre la misma base, en donde los porcentajes del derivado de glicolurilo y el material polímero, en peso, totalizan 100 % y se basan en el peso total de sólidos del derivado de glicolurilo y el material polímero.

El componente (B) utilizado en la composición de la presente invención es el material polímero no autoentrecruzante, no gelificado y soluble en solvente orgánico o dispersable en agua que contiene ciertos grupos reactivos incluyendo cualquiera de uno o mas de grupos carboxilo, grupos hidroxil alcoholicos o grupos de amida. La cantidad de dichos grupos está presente en dicho material polímero puede variar entre aproximadamente 0,5 %, en peso, y no mas de aproximadamente 25 %, en peso, en base al peso total de dicho material polímero. Para la mayoría de los propósitos técnicos estos

grupos reactivos serán los únicos grupos reactivos en el material polímero. Cualquiera de estos grupos reactivos pueden estar presentes en el material polímero con la exclusión de los otros grupos reactivos o todos los tres de estos tres grupos reactivos pueden estar presentes en el material polímero simultáneamente. Estos materiales polímeros pueden ser aniónicos o no iónicos. Estos materiales polímeros pueden ser cualquiera de uno de una pluralidad de polímeros vinílicos que pueden prepararse polimerizando monómeros polimerizables que contienen grupos carboxilo reactivos tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido cinámico, ácido beta-benzoil acrílico y ácidos policarboxílicos de la clase de alfa, alfa-etilénicamente insaturados tales como maléico, fumarico, itacónico, mesacónico, aconítico y los ácidos halogenados tales como el maléico halogenado, y mas específicamente el ácido cloromaléico y similares. Estos monómeros que contienen grupos carboxílicos pueden utilizarse ya sea solos o en combinación entre sí en la cantidad requerida y pueden utilizarse con otros monómeros polimerizables que contienen grupos hidroxialcohólicos reactivos o los grupos reactivos de amida o pueden utilizarse con otros monómeros que no contienen otros grupos reactivos fuera del enlace doble etilénico reactivo que no incluye grupos carboxílicos tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de octilo, acrilato de decilo, acrilato de laurilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de heptilo, metacrilato de decilo, crotonato de propilo, crotonato de butilo, crotonato de nonilo y similares. Estos monómeros polimerizables desprovistos de grupos reactivos pueden utilizarse solos o en combinación

entre sí para copolimerizarse con un monómero que contiene un grupo reactivo de la clase descrita. Mas aún, se podría utilizar tales otros compuestos polimerizables que no contienen grupos reactivos tales como estireno, o-, m-, ó p-alquil estieranos tales como los o-, m-, ó p-metil, étil, propil y butil estirenos, 2,4-dimetil estireno, 2,3-dimetil estireno, 2,5-dimetil estireno, vinilnaftaleno, metilviniléter, n-butil vinil éter, fenil vinil éter, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, estirenos con cadena lateral o anillo halogenado tal como alfa-cloro estireno, o-, m-, ó p-cloro estireno, 2,4-dicloroestireno, 2,3-dicloroestireno, 2,5-dicloroestireno o estirenos de cadena lateral alquílica tal como el alfa-metilestireno, alfa-etilestireno y similares.

Si se desea preparar un material polímero como el componente (B), utilizando un monómero polimerizable que contiene un grupo alcohólico reactivo, se pueden utilizar tales monómeros vinílicos polimerizables como los hidroxí alquil ésteres de los ácidos monocarboxílicos alfa,beta, insaturados tales como los hidroxí alquil ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico y los ácidos con cloro como así también los otros acrílicos sustituidos con cloro. Estos ésteres pueden tener ya sea un grupo hidroxilo primario o secundario. Ilustrativos de los tipos de compuestos que pueden utilizarse para hacer los polímeros que contienen los grupos hidroxí alcohólicos reactivos son acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxibutilo, acrilato de 3-hidroxibutilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de 3-hidroxiocetilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 5-hidroxihexilo, metacrilato de 6-hidroxiocetilo, metacrilato de 8-hidroxiocetilo

lo, metacrilato de 10-hidroxidecilo, crotonato de 3-hidroxipropilo, crotonato de 4-hidroxiamilo, crotonato de 5-hidroxiamilo, crotonato de 6-hidroxihexilo, crotonato de 7-hidroxihexilo, crotonato de 10-hidroxidecilo y similares. Estos hidroxieúteres pueden utilizarse ya sea solos o en combinación entre sí o con los monómeros vinílicos polimerizables desprovistos de cualquier grupo reactivo incluyendo aquellos indicados anteriormente aquí en la descripción de los monómeros que contienen grupo carboxilo. Obviamente, estos monómeros de hidroxieúter pueden utilizarse en combinación con los monómeros que contienen grupo carboxilo reactivo indicados anteriormente aquí.

Entre los monómeros que contienen grupo de amida que pueden utilizarse para preparar el material polímero identificado como el componente (8) están acrilamida, metacrilamida, etacrilamida y similares. Estas acrilamidas polimerizables pueden utilizarse para preparar los materiales polímeros utilizados en la presente invención con cualquiera de los monómeros que contienen grupo carboxilo y/o los monómeros que contienen grupo hidroxilo o con cualquiera de los monómeros polimerizables indicados anteriormente aquí que están desprovistos de cualquier grupo reactivo. Estos materiales polímeros que contienen ya sea los grupos carboxilo reactivos y/o los grupos hidroxilo alcohólicos reactivos y/o los grupos de amida reactivos serán materiales polímeros aniónicos.

Adicionalmente, se puede hacer uso de composiciones de resina de poliéster que son materiales polímeros, no gelificados, dispersables en solvente orgánico. Pueden utilizarse resinas alquídicas dispersables en solvente orgánico, ya sea libres de aceite o que contienen aceite de glicérido,

y una pluralidad de estos materiales se encuentran comercialmente asequibles y también son bien conocidos en el arte y, por consiguiente, no se cree necesario hacer una descripción prolongada de tales materiales ya que fundamentalmente se preparan haciendo reaccionar un alcohol polihídrico con un ácido policarboxílico o con anhídridos tales como anhídrido ftálico, anhídrido maléico, y similares.

Adicionalmente, se puede hacer uso de composiciones de resina de poliéster que son materiales polímeros aniónicos, no gelificados, dispersables en agua. Pueden utilizarse resinas alquídicas solubles en agua o resinas alquídicas dispersables en agua, ya sea libres de aceite o que contienen aceite de glicérido, y una pluralidad de estos materiales son comercialmente asequibles y son también bien conocidos en el arte y, por consiguiente, no se cree necesario hacer una descripción prolongada de tales materiales ya que fundamentalmente se preparan haciendo reaccionar un alcohol polihídrico con un ácido carboxílico o con anhídridos tales como anhídrido ftálico, anhídrido maléico y similares.

Adicionalmente, se puede hacer uso de ciertos polioles de poliéster tales como aquellos preparados haciendo reaccionar un mol de bis-fenol A y/o bis-fenol A hidrogenado con por lo menos dos moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de las diversas clases de materiales polímeros no autoentrecruzantes, no gelificados, solubles en solvente orgánico, que pueden utilizarse en la composición de la presente invención.

#### Resina de poliéster A

Esta resina de poliéster saturada libre de acei

te es comercialmente obtenible y se prepara haciendo reaccionar ácido ftálico, ácido adípico y propilenglicol en un procedimiento convencional de esterificación. Esta resina de poliéster se identifica como una resina de poliéster insaturado ya que está libre de insaturación no-bencenoide. El poliéster, designado para recubrimiento de arrollamientos, tiene las siguientes características: Sólidos 70 % en Solvesso 150, un solvente hidrocarbonado de elevada ebullición; viscosidad Gardner-Holdt (25° C.) Z<sub>1</sub>-Z<sub>3</sub>; número de ácido máximo 10; número hidroxilo 30.

#### Resina B

La resina B es un poliol de poliéster, que es comercialmente obtenible. La resina B se prepara haciendo reaccionar un mol de bis-fenol A con cuatro moles de óxido de etileno. Este poliol de poliéster tiene un número hidroxilo de aproximadamente 260 - 270.

#### Resina Acrílica C

La resina acrílica C es un polímero acrílico aniónico comercialmente obtenible que se prepara mediante técnicas de polimerización convencionales en un solvente orgánico inerte tal como 2-etoxietanol en donde se copolimerizan 55 partes de acrilato de n-butilo, 30 partes de estireno y 15 partes de ácido acrílico. Al término de la polimerización, el polímero resultante se diluye hasta 78 % de sólidos con n-butanol. El peso molecular promedio del material polímero es de aproximadamente 10.000 - 20.000 y tienen un número ácido de 115. Este polímero está diseñado para recubrimientos con base de agua y electrodeposiciones. A 75 % de sólidos y 25° C. tiene una viscosidad Gardner-Holdt de Z<sub>6+</sub>.

Resina D

En un recipiente de reacción apropiado equipado con un agitador, termómetro, tubos de entrada y salida de gas inerte y condensador parcial, se introdujeron 668 partes de neopentilglicol, 98 partes de trimetilolpropano, 509 partes de ácido isoftálico y 448 partes de ácido adípico. Estos reaccionantes se calentaron bajo un manto de gas de nitrógeno a una temperatura de 230° C., mientras que el agua de esterificación se eliminó continuamente con agitación constante. Luego de 7 horas, el número de ácido de la masa de reacción era de 9. La masa de reacción se enfrió a 150° C. y se diluyó hasta 90 % de sólidos con una mezcla de 1 : 1 de acetato de n-butilo y acetato de cellosolve. El producto final tenía una viscosidad de Gardner-Holdt de Z<sub>6+</sub> a 90 % de sólidos. La resina tenía un número hidroxilo de 88 y un número ácido de 9.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de las diversas clases de materiales polímeros no autoentrecruzantes, no gelificados y dispersables en agua que pueden utilizarse en las composiciones de la presente invención.

Resina de poliéster E

En un recipiente de reacción apropiado equipado con un agitador, termómetro, tubo de ensayo de gas inerte y condensador parcial, se introdujeron 666 partes de neopentilglicol, 56 partes de trimetilolpropano, 74 partes de ácido dimetilolpropiónico, 303 partes de ácido adípico y 248 partes de una mezcla de oligómeros que contienen aproximadamente 70 % de ácido trimérico y aproximadamente 13 % de ácido dimérico y 17 % de ácido monomérico, en peso, en donde dichos oligómeros derivan de ácidos grasos de aceite de resina que son primordialmente ácidos oléico y linoléico, 74 partes de dipropilen-

glicol y 1.087 partes de ácido isoftálico. Estos reaccionantes se calentaron bajo un manto de nitrógeno a una temperatura de aproximadamente 165° a 190° C. mientras que el agua de esterificación se eliminó continuamente con agitación constante. El calentamiento luego se aumentó y la temperatura se elevó lentamente hasta aproximadamente 230° C. a medida que reaccionó el ácido isoftálico. Cuando la masa de reacción estaba clara, el número ácido era de aproximadamente 20 - 25, la temperatura se redujo rápidamente a aproximadamente 190° C. y se agregaron 64 gramos de anhídrido trimelítico. Luego de mantener la masa de reacción durante 30 minutos adicionales a 185° C., el número ácido era de 44. La resina se cortó hasta un contenido de sólidos de resina de 75 % utilizando una mezcla de n-butanol y 2-butoxi-etanol. La solución de resina de corte tenía una viscosidad de Gardner-Holdt en una escala de Z<sub>6</sub>, Z<sub>7</sub> a 25° C.

#### Emulsión acrílica F

La emulsión acrílica F es un polímero en emulsión acrílica comercialmente obtenible que se prepara polimerizando una mezcla de monómeros de 55 partes de acrilato de n-butilo, 30 partes de estireno y 16 partes de ácido acrílico. La emulsión tiene un número ácido de 90 - 100 en base a los sólidos y un contenido final de sólidos de aproximadamente 48 %.

#### Emulsión acrílica G

La emulsión acrílica G se preparó mediante una técnica de polimerización convencional en emulsión acuosa utilizando la mezcla de monómeros de 46 partes de acrilato de n-butilo, 32 partes de metacrilato de metilo, 21 partes de acrilonitrilo, y 2 partes de ácido metacrílico. Para la polimeri-

zación de emulsión, se utilizaron 0,42 partes de persulfato de amonio y 2 partes de un alquil sulfosuccinato como un iniciador y un agente tensioactivo, respectivamente. La polimerización en emulsión se llevó a cabo a 80° C. El producto final tenía un contenido de sólido de 50 % y un número ácido de 18.

#### Emulsión acrílica H

La emulsión acrílica H se preparó mediante un procedimiento muy similar al utilizado para preparar la emulsión acrílica G. En esta polimerización, la composición de monómeros era una mezcla de 46 partes de acrilato de n-butilo, 28 partes de metacrilato de metilo, 19 partes de acrilonitrilo, 3 partes de ácido metacrílico y 5 partes de acrilato de 2-hidroxietilo. El producto final tenía un contenido de sólidos de 43 % y un número ácido de 19, como así también un número hidroxilo de 24.

#### Poliol de poliéster I

Se preparó el poliol de poliéster I haciendo reaccionar un mol de bis-fenol A (4,4'-isopropiliden difenol) con 6 moles de óxido de etileno. El producto resultante tenía una viscosidad de 2640 centipoises y un número hidroxilo de 215. El peso molecular del poliol de poliéster I era de aproximadamente 520. El poliol de poliéster I era un material líquido.

El tercer componente esencial (componente C) utilizado en las composiciones de la presente invención es un catalizador ácido. Este catalizador se utiliza en una cantidad que varía entre aproximadamente 0,05 % y aproximadamente 5,0 %, en peso, en base al peso total de sólidos de (A) y (B). Se prefiere utilizar entre aproximadamente 0,1 % y 2,5 %, en peso, del catalizador ácido, sobre la misma base. Entre los catalizadores ácidos preferidos que pueden utilizarse en las

composiciones de la presente invención están: trismetil sulfonilmetano, trishexil sulfonilmetano, ácido p-tolueno sulfónico, ácido n-dodecil benceno sulfónico, ácido naftaleno sulfónico, ácido dinonil naftaleno disulfónico y similares. La actividad catalítica de un ácido también puede generarse en las composiciones de recubrimiento de la presente invención incorporando grupos de ácido sulfónico al material polímero (8). Esto puede lograrse copolimerizando desde aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 5,0 % (en base al peso total de monómeros) de un monómero tal como metacrilato de 2-sulfoetilo, ácido estireno sulfónico y similares. También es posible utilizar alquil ésteres de ácido fosfórico o ácidos alquilfosfónicos como el catalizador ácido en las composiciones de recubrimiento de la presente invención.

Pueden utilizarse ácidos orgánicos mas débiles, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido ftálico y similares pero no son preferidos debido a que no son efectivos para promover la reacción de entrecruzamiento a temperaturas por debajo de 175° C. en un período razonable de tiempo tal como menos de aproximadamente 30 minutos.

También pueden utilizarse ácidos inorgánicos tales como ácidos nítrico, sulfúrico, fosfórico, halohídricos, Lewis y similares.

De manera de que el concepto de la presente invención pueda ser mas completamente entendido, se proporcionan 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 ilustración y ninguna enumeración específica de detalles que estos contienen debe interpretarse como una limitación en el ca

so excepto como se indica en las cláusulas adjuntas.

Ejemplos 1 y 2 y Ejemplo comparativo 3

5 Se prepararon tres formulaciones de pintura, re-  
presentadas mas adelante aquí en la Tabla I, utilizando la re-  
sina A de poliéster saturado libre de aceite y un agente de  
entrecruzamiento que, en el primero y segundo ejemplos, era  
el tetrabutoximetil glicolurilo (TBMGU) y en el tercer ejem-  
plo comparativo, el agente de entrecruzamiento era hexaquisme-  
10 toximetilmelamina (HMMM). En los ejemplos 1 y 2, las relacio-  
nes de resina - agente de entrecruzamiento era de 76/24 y  
83/17 respectivamente. En el ejemplo comparativo 3, la rela-  
ción de resina - agente de entrecruzamiento (HMMM) era de 90/  
10. Se ha determinado por experiencia que las mejores propie-  
dades de película se obtuvieron a este nivel de contenido de  
15 HMMM y cuando la temperatura de curado de 230° C. se utilizó  
durante 60 segundos. Estos esmaltes solubles en orgánicos se  
prepararon utilizando un molino de tres rodillos. Los esmal-  
tes así preparados, se estiraron sobre paneles de aluminio  
tratados con Alodina 12009 utilizando una hoja de estiramien-  
20 to de 0,051 mm. Algunas de estas películas se curaron a 230°  
C. durante 60 segundos y otras se curaron a 260° C. durante  
60 segundos. En la Tabla II, proporcionada mas adelante aquí,  
se proporciona las propiedades de película que se obtienen de  
las tres formulaciones. La Tabla II indica que los esmaltes  
25 preparados a partir de TBMGU son superiores en comportamiento  
con reacción a aquellos preparados a partir de HMMM en los si-  
guientes aspectos: (a) no demuestra ningún reticulado por im-  
pacto ya sea con sobrehorneado o exposición a humedad; (b)  
una superior resistencia de humedad; (c) mejores propiedades  
30 de fabricación como se muestra por un buen dobléz de T-0. Los

esmaltes con base de TBMGU demuestran una buena retención de brillo por horneado y ensayos superiores acelerados de desgaste climático.

Tabla I

	Ejemplo <u>1</u>	Ejemplo <u>2</u>	Ejemplo Comparativo <u>3</u>
5			
10			
15			
20			

246

Tabla II

PROPIEDADES DE ESMALTE

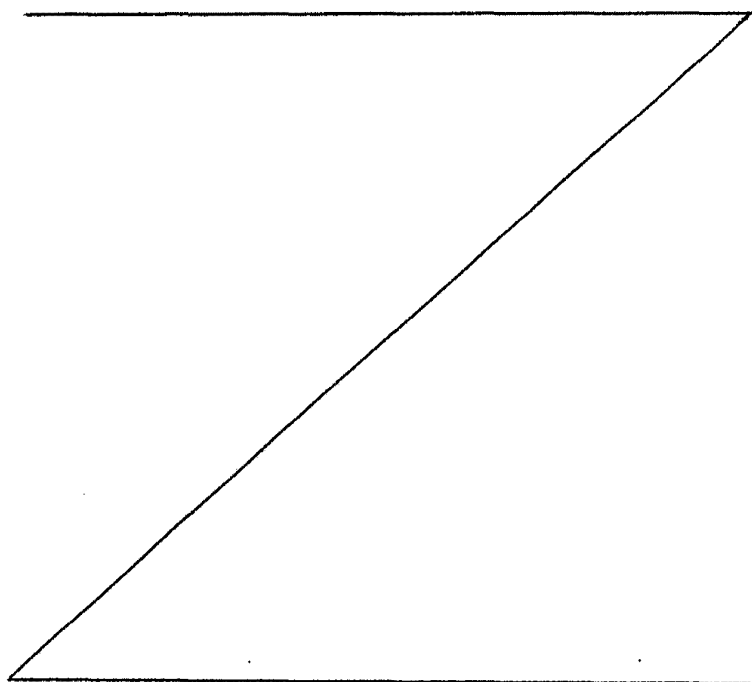
Resina de poliéster A/AEC  
Agente de entrecruzamiento (AEC)  
Ciclo de curado, 60 segundos  
Espesor de película, mm.  
Brillo, 60°  
Brillo, 20°  
Dureza Knoop (KH N<sub>25</sub>)  
Impacto, inverso, cm-Kgs.  
Potencial de fabricación, pasadas dobléz-T

Adhesión, entrecruzado y arrollado  
Resistencia MEK, dobles roces  
Cocción en horno 60"  
Brillo, 20° % de retención  
Reticulado por impacto ninguno con choque de impacto  
Dobléz T, sin reventón al doblarse  
Ciclo de curado, 60" segundos  
Efecto sobre ensayo de humedad Cleveland (60° C.)  
sobre el esmalte impactado (11,5 a 80,5 cm-Kgs)  
Resistencia al impacto inicial, pasadas  
Luego de 1 hora  
Luego de 24 horas  
Luego de 4 días  
Luego de 8 días  
Luego de 18 días

Ejemplo <u>1</u>		Ejemplo <u>2</u>		Ejemplo Comparativo <u>3</u>
76/24		83/17		90/10
TBMGU		TBMGU		HMMM
<u>230º C</u>	<u>260º C</u>	<u>230º C</u>	<u>260º C</u>	<u>230º C</u>
0,020	0,020	0,020	0,020	0,020
-	95	94	92	97
-	87	80	82	89
3,8	7,4	5,0	9,2	6,2
80,5	80,5	80,5	80,5	80,5
T-0	T-0 a T-1	T-0	T-2	T-0
100	100	100	100	100
200 +	200 +	200 +	200 +	200 +
100	.98	100	100	100
60	60	70	50	70
T-2	T-2	T-0	T-2	T-1 a T-2
	<u>260º C</u>	<u>230º C</u>		<u>260º C</u>
-	70	70		70
-	70	70		70
-	70	70		40
-	70	70		40
-	70	70		40
-	70	70		40
-	70	70		40
-	70	70		40
Superficie libre de ampollas		Superficie li bre de ampo- llas		Superficie de esmalte malamente ampollada

Tabla II (continuación)

Ciclo de curado 60 segundos	230º C	260º C	230º C
Ensayo de desgaste climático acelerado (XENON ARC)			
Brillo inicial 60º	95	95	95
Brillo inicial 20º	82	87	86
Luego de 1.000 horas			
Brillo 60º	89	89	79
Brillo 20º	62	62	47



Ejemplo 4

Se preparó un esmalte con base de solvente orgánico de elevados sólidos utilizando poliol de poliéster B y resina acrílica C en combinación con tetrabutoximetil glicolurilo (TBMGU). Se mostraron juntos en un molino de mezcla apropiado 33 partes de poliol de poliéster B, 34 partes de resina acrílica C y 33 partes del tetrabutoximetil glicolurilo. A esta mezcla se agrega 0,5 partes de ácido n-dodecilbenceno sulfónico, 1,0 parte de dimetilaminoetanol y 90 partes de pigmento de bióxido de titanio. El pigmento se dispersó en la mezcla utilizando un disolvidor (Cowles). La pasta de pigmento dispersada se diluyó hasta 75 % de sólidos con cellosolve. A 75 % de sólidos de pintura la viscosidad de copa Ford número 4 era de aproximadamente 60 segundos. El esmalte se roció sobre paneles de acero laminados en frío tratados con fosfato de hierro y se curó a 150° C. durante 20 minutos. Las películas curadas tenían las siguientes propiedades:

	Espesor de película	0,0254 mm.
	Dureza de lápiz	H-2H
20	Dureza Knoop (KHN <sub>25</sub> )	12,0
	Brillo 60°	77
	Resistencia al impacto inicial, cm-Kgs (inverso)	69
	Reventón por impacto luego de exposición o ensayo de humedad Cleveland (60° C. sobre esmalte impactado)	
	Luego de una hora, cm-Kgs	69
25	Luego de dos horas, cm-Kgs	57,5
	Luego de 24 horas, cm-Kgs	57,5

El esmalte, luego de almacenamiento a 55° C. du

rante tres días, era estable.

#### Ejemplo 5

En un molino de tres rodillos se introducen 332 partes de pigmento de bióxido de titanio que se dispersó con 233 partes de la resina acrílica C. A esta pasta de pigmento, se introdujeron 133 partes de resina acrílica C, 92 partes del tetrabutoximetil glicolurilo (TBMGU), 194 partes de xileno, 23 partes de acetato de cellosolve, 23 partes de n-butanol y 3 partes de ácido p-tolueno sulfónico disuelto en 12 partes de isopropanol y se mezcló acabadamente sobre un agitador mecánico. La pintura soluble en orgánico resultante tenía una viscosidad de copa Ford número 4 de 62 segundos a 25° C. Los sólidos de pintura eran 68 %. Las películas se estiraron sobre acero laminado en frío pretratado con fosfato de zinc, utilizando una paleta de estiramiento de 0,051 mm., y estos paneles recubiertos se curaron a 175° C. durante 20 minutos. Las propiedades de la película eran las siguientes:

	Esesor de película	0,0254 mm
	Brillo 60°	76
20	Brillo 20°	50
	Dureza de lápiz	F-H
	Dureza Knoop	6,0
	Resistencia al impacto inverso, cm-kgs	57,5-57,5
	Resistencia MEK (dobles roces)	> 200
25	Resistencia a la humedad (cámara de humedad Cleveland, 60° C.)	sin cambio en brillo luego de 10 días

Resistencia al rociado con sal (ASTM N° B117-64)	240 horas
Deslizamiento a lo largo de la línea marcada	menos de 0,8 mm
Ampollas	ninguno

#### Ejemplo 6

5                    En un molino de tres rodillos se introdujeron  
346 partes de pigmento del bióxido de titanio y 210 partes de  
resina de poliéster D y 10 partes de acetato de cellosolve y  
los tres componentes se dispersaron juntos para formar una  
pasta de pigmento. A esta pasta de pigmento se introducen 103  
10 partes de la resina de poliéster D, 115 partes de tetrabutoxi  
metil glicolurilo (TBMGU), 3,1 partes de ácido dinonil nafta-  
leno disulfónico, 117 partes de n-butanol y 88 partes de aceta-  
to de butilo. La carga se mezcla totalmente en un agitador me-  
cánico. La pintura resultante tiene una viscosidad de copa  
15 Ford número 4 de 60 segundos a 25° C. Los sólidos de pintura  
eran 73 %. Las películas estiraron sobre paneles de acero la-  
minado en frío pretratado con fosfato de zinc, utilizando una  
paleta de estiramiento de 0,051 mm. y los paneles se hornea-  
ron de manera de curar los recubrimientos a 175° C. durante  
20 minutos. Las propiedades de las películas eran las siguien-  
tes:

25	Espesor de película	0,0254 mm
	Brillo 60°	86
	Brillo 20°	52
	Dureza de lápiz	2H-3H
	Dureza Knoop	11,4
	Resistencia al impacto inverso, cm-kgs	161+

Resistencia MEK (dobles roces)	>200
Resistencia a la humedad (Cámara de humedad de Cleveland, 60° C.)	sin cambio luego de 10 días
Deslizamiento a lo largo de la línea marcada	menos de 0,8 mm
Ampollas	ninguna

5

Ejemplo 7 y Ejemplo comparativo 8

10

15

20

25

Se prepararon formulaciones de pintura indicadas en la Tabla III siguiente utilizando resina acrílica C y un agente de entrecruzamiento que, en el primer caso era tetrabutoximetil glicolurilo (TBMGU) y en el segundo caso era hexaquismetoximetil malamina (HMMM). En ambas formulaciones las relaciones de agente de resina-entrecruzador eran idénticas. Las cantidades y clases de ingredientes utilizados en las formulaciones eran como se muestra en la Tabla III. Estos esmaltes con base de agua se prepararon utilizando un molino de tres rodillos y un disolvedor Cowles. Los esmaltes así preparados se estiraron sobre acero laminado en frío pretratado con fosfato de zinc utilizando una paleta de estiramiento de 0,075 mm. Las películas se curaron a 175° C. durante 20 minutos. La Tabla III muestra las propiedades de las películas obtenidas de las dos formulaciones. Las películas en base a TBMGU tienen un impacto inverso superior de 34,5 - 46,0 cm-Kgs contra 11,5 - 23,0 cm-Kgs para las películas en base a HMMM. La resistencia a la humedad y el rocío con sal son bastante superiores en el caso de TBMGU, como se muestra en la Tabla III. Por ejemplo, luego de 500 horas del ensayo de rocío con sal (especificación ASTM N° B-117-64) en la película en base a TBMGU no tenía ampollas y ningún deslizamiento en la línea

marcada.

Tabla III

	<u>Ejemplo 7</u>	<u>Ejemplo Compa rativo 8</u>
Pigmento de bióxido de titanio	186,5	186,5
Resina acrílica A (75 % de sólidos)	124,2	124,2
Dimetil amino etanol	9,7	9,7
Se dispersó la mezcla en un molino de tres rodillos y se agregó:		
Resina acrílica C (75 %)	124,3	124,3
TBMGU (97 %)	48	-
HMMM	-	46,7
Dimetilamino etanol	9,8	9,8
Acido p-toluenosulfónico	0,45	0,45
Agua, desionizada	495	496,5
Pigmento/aglutinante	80/100	80/100
Resina/entrecruzador	80/20	80/20
Sólidos de pintura	42	42

Propiedades de película

Ciclo de curado, 20 min. a 175° C.

Espesor de película, mm	0,0203	0,0203
Brillo, 60°	90	89
Brillo, 20°	69	71
Dureza Knoop (KHN <sub>25</sub> )	7,6	10,7
Resistencia al impacto, inverso cm-kgs	24,5-46,0	11,5-23,0
Resistencia MEK, doubles roces	200 +	200 +

Resistencia al rociado con sal (ASTM Nº B-117-64)	*	**
240 horas		
500 horas	*	--
Humedad Cleveland:		
Resistencia (cámara de humedad Cleveland, 80º C.)		
Brillo inicial 20º	78	80
Retención % de brillo luego de 3 días	96***	99***
Retención % de brillo luego de 5 días	96***	99***
Retención % de brillo luego de 11 días	87 pocas ampollas dispersadas	87 pocas ampollas dispersadas
Retención % de brillo luego de 18 días	74 pocas ampollas dispersadas	26****
* Sin deslizamiento a lo largo de la línea marcada sin ampollas		
** Deslizamiento de 2-3 mm a lo largo de la línea marcada sin ampollas		
*** Sin ampollas		
**** Ampollas muy densas		

Ejemplo 9

204 partes de pigmento de bióxido de titanio se dispersaron en 164 partes de resina de poliéster E, y 5 partes de resina acrílica C, y 8 partes de dimetilamino etanol, utilizando un molino de tres rodillos. A esta molienda de pigmento, se agregaron 109 partes de poliéster E, 50 partes de TBMGU, 0,5 partes de ácido p-tolueno sulfónico, y 7 partes de dimetilamino etanol y se mezclaron utilizando un dispersador de elevada velocidad, seguido por la adición de 441 partes de agua desionizada. El esmalte portado por agua resultante tenía una viscosidad de copa Ford Nº 4 de 60 segundos a aproximadamente 46 % de sólidos.

El esmalte así preparado se estiró sobre acero laminado en frío pretratado con fosfato de hierro utilizando una paleta de estiramiento de 0,076 mm. Las películas se curaron a 175º C. durante 20 minutos. Las propiedades en las películas eran las siguientes:

Las películas curadas en un espesor de 0,0254 mm. Eran duras y resistentes a solventes orgánicos tales como acetona, metiletilcetona, etc. Las propiedades de las películas eran las siguientes: brillo 60º: 96; dureza Knoop: 6,2; impacto inverso: 138 cm-kgs. Luego de 240 horas de exposición a rocío con sal, no había ampollas en las películas y muy poco deslizamiento en la línea marcada. La resistencia de humedad (cámara de humedad Cleveland, 60º C.) luego de 2 semanas era excelente. No había ampollas en la película o pérdida de brillo. La estabilidad para sobrehorneado de la película era excelente.

Ejemplos 10, 11 y 12

Se prepararon formulaciones de pintura indicadas en la Tabla IV utilizando resina acrílica C y el agente de entrecruzamiento tetrametoximetil glicolurilo (TMMGU). Se prepararon tres formulaciones en las relaciones de resina/agente de entrecruzamiento (TMMGU) de 75/25, 70/30 y 65/35 respectivamente en base a los sólidos. En todas las formulaciones, la relación de pigmento-aglutinante era de 80/100, y se utilizó dimetil aminoetanol para neutralizar 60 % de los grupos carboxílicos disponibles de la resina acrílica. Se utilizó ácido p-tolueno sulfónico como el catalizador. Los esmaltes con base de agua se prepararon utilizando un molino de tres rodillos mediante un procedimiento similar al descrito en el ejemplo 7. Los sólidos de la pintura final y la viscosidad de estos esmaltes se indican en la Tabla IV. Los esmaltes así preparados se estiraron sobre acero laminado en frío pretratado con fosfato de zinc utilizando una paleta de estiramiento de 0,076 mm. Las películas se curaron a 175° C. durante 20 minutos. La Tabla IV muestra las propiedades de las películas y la Tabla IV continuación muestra los resultados de la resistencia al rocío con sal debido a las variaciones en el nivel del contenido del agente de entrecruzamiento (TMMGU). La Tabla IV muestra las propiedades excelentes de las películas. La mejor resistencia a la corrosión de la película era obtenida con las relaciones de resina/entrecruzador de 75/25 y 70/30 respectivamente.

396

Tabla IV

Ejemplos

Resina acrílica C  
Tetrametoximetil glicolurilo  
PTSA  
Relación de pigmento/aglutinante  
Pigmento:

Propiedades de esmalte

Viscosidad, FC-4, segs.  
% de no volátiles totales

Propiedades de película <sup>(1)</sup> Ciclo de curado, 20 min. a 175º C.

Espesor de película, seca, mm.  
Color, fotovoltio, azul  
Brillo, 60º

Película inicial: Brillo, 20º

Propiedades: Dureza, lápiz  
Dureza, Knoop KHN  
Resistencia al impacto, inverso, cm-kgs max.  
Resistencia NEK, dobles roces  
Espesor de película, seca, mm.  
Color, fotovoltio, azul, %

Propiedades de película: Brillo, 60º  
luego de envejecer los Brillo, 20º  
esmaltes 7 días a 55º C. Dureza, lápiz  
Dureza Knoop KHN  
Resistencia al impacto, inverso,  
cm-kgs, max.  
Resistencia NEK, dobles roces

<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>
75	70	65
25	30	35
0,2	0,2	0,2
80/100	80/100	80/100
Bióxido de titanio		
75	77	70
46	48	50
0,0203	0,0203	0,0203
90	92	88
92	92	88
86	83	82
H-2H	H-2H	H-2H
8,9	10,0	10,8
11,5	11,5	11,5
200 +	200 +	200 +
0,0254	0,0254	0,0254
92	92	94
93	94	94
88	89	84
F-H	F-H	F-H
7,0	7,7	7,2
11,5	11,5	11,5
200 +	200 +	200 +

EL GLICOLURILO EFECTO DE LA RELACION DE  
 IADO CON SAL DE LAS PELICULAS

<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>
75	70	65
25	30	35
0,2	0,2	0,2
95	96	94
92	95	91
10	10	10
1,6	1,6	1,6
9	8	3
8VF	8VF	8VF
10	10	10
2,4	2,4	2,4
6	6	3
<u>ninguna (3)</u>	<u>ninguna (3)</u>	<u>ninguna (3)</u>

de película seca de 0,0254 mm. (paneles

liamente dispersados; max. desde línea

de metal descubierto

descubierto

Ejemplo 13Formulación de pintura

245 partes de la emulsión acrílica F, 95 partes de agua desionizada, 103 partes de dimetoximetil dietoximetil glicolurilo, 302 partes de pigmento de bióxido de titanio y 4,1 partes de dimetilamino etanol se molieron por arena. Luego de haberse dispersado apropiadamente el pigmento, se agregó lentamente 245 partes adicionales de la emulsión acrílica F, seguido por 0,72 partes de ácido p-tolueno sulfónico disuelto en una parte de isopropanol, 4,1 partes de dimetilamino etanol, y 45 partes de agua desionizada. El esmalte con base de agua resultante tenía una viscosidad de copa Ford número 4 de 50 segundos a 25° C. con un contenido de sólidos de 61 %. Las películas se estiraron sobre acero laminado en frío pretratado con fosfato de zinc, utilizando una paleta de estiramiento de 0,051 mm., y se curaron a 175° C. durante 20 minutos. Las propiedades de las películas eran las siguientes:

	Espesor de película	0,0254 mm
	Brillo 60°	92
20	Brillo 20°	79
	Dureza Knoop	14,4
	Dureza de lápiz	H-2H
	Resistencia al impacto inverso, cm-kgs	0-11,8
	Resistencia MEK (dobles roces)	> 200

25 El esmalte con base de agua, luego de enriquecer a 55° C. durante 21 días, tenía una excelente estabilidad. No había deposición de pigmento y no había cambio en las propiedades de las películas de los recubrimientos a partes del esmalte envejecido.

Ejemplo 14

Un barniz portado por agua claro se preparó mezclando en un agitador a elevada velocidad 60 partes de la emulsión acrílica C, 3,3 partes de tetrametoximetil glicolurilo, 1,2 partes de dimetil amino etanol, 0,06 partes de ácido p-tolueno sulfónico disuelto en la misma cantidad de isopropanol, y 10 partes de agua desionizada. El barniz resultante se estiró sobre paneles de aluminio (tratamiento con alodina 12008) y separadamente sobre paneles de acero laminado en frío tratado con fosfato de hierro, utilizando aplicador de alambre número 22, las películas se curaron a 150° C. durante 20 minutos y a 260° C. durante 60 segundos ó 90 segundos. Las propiedades de las películas eran las siguientes:

Sustrato: Alodina 12008

15	Condiciones de curado	150°C/20 min.	260°C/60 seg.
	Espesor de película	0,0165 mm	0,0152 mm
	Dureza Knoop	6,9	7,4
	Dureza de lápiz	H-2H	H-2H
	Resistencia MEK (dobles roces)	230	230
20	Resistencia al impacto inverso en cm-kgs	>69	>69

Sustrato: Acero laminado en frío tratado con fosfato de zinc

	Condiciones de curado	150°C/20 min.	260°C/90 seg.
	Espesor de película	0,0191 mm	0,0203 mm
	Dureza Knoop	6-8	6-8
25	Dureza de lápiz	H-2H	H-2H
	Resistencia MEK (dobles roces)	90	>200

Ejemplo 15

Un barniz portado por agua clara se preparó mezclando 67 partes de la emulsión acrílica N, 10 partes de tetrametilol glicolurilo disuelto en 5 partes de agua y 0,21 partes de solución acuosa al 50 % de ácido p-tolueno sulfónico. La viscosidad inicial del barniz era de 15 cps y tenía un pH de 4,75. El barniz se estiró sobre aluminio (tratamiento con alodina 12008), utilizando un aplicador de alambre Nº 34. Las películas se curaron a 125º C. durante 20 minutos y 260º C. durante 1 minuto. Las propiedades de las películas eran las siguientes:

Condiciones de curado	125º C/20 min.	260º C/1 min.
Espesor de película	0,0254 mm	0,0254 mm
Dureza Knoop	3,3	4,8
Resistencia MEK (dobles roces)	230	230

Una película de barniz comparable de 0,0254 mm, preparado sin ningún tetrametilol glicolurilo, y curada a 125º C. durante 20 minutos tenía una dureza Knoop de 2,3, y una resistencia MEK de menos de 9 roces. El barniz que contenía tetrametilol glicolurilo se envejeció durante 3 semanas a 55º C, luego de lo cual no había coagulación o separación de fase en el barniz. La viscosidad Brookfield no cambió, y el pH era de 3,45. El barniz envejecido se curó también como la formulación inicial.

Ejemplo 16

60 partes de polioliol de poliéster I, 40 partes de dimetoximetil dietoximetil glicolurilo, y 90 partes de bióxido de titanio se dispersaron en un disolvedor Cowles de elevada velocidad. A esta pasta pigmentada dispersada se agregaron

1,2 partes de ácido p-tolueno sulfónico, disuelto en 1,8 partes de isopropanol y se mezcló juntamente en un agitador a elevada velocidad, seguido por la adición de 17 partes de agua desionizada. El esmalte de elevados sólidos con base de agua resultante tenía una viscosidad de copa Ford número 4 de 60 segundos a 25° C. Las películas se estiraron con una paleta de estiramiento de 0,076 mm sobre paneles de acero laminado en frío pretratado con fosfato de zinc y se curaron a 125° C. durante 20 minutos. Las propiedades de las películas eran las siguientes:

Espesor de película	0,0270 mm
Brillo 60°	94
Brillo 20°	79
Dureza Knoop (25 g)	11,7
Dureza de lápiz	H-2H
Resistencia al impacto inverso (cm-kgs)	115-138
Resistencia MEK (dobles roces)	230

El esmalte con elevados sólidos a base de agua tenía una estabilidad para almacenamiento buena. No había cambios significativos en las propiedades de las películas en el recubrimiento preparado a partir de esmalte luego de envejecer dos semanas a 55° C.

Las composiciones de la presente invención pueden también hallar utilidad en el campo de electrodeposiciones cuando se utilizan en presencia de un catalizador ácido. El siguiente ejemplo es ilustrativo de una formulación de pintura que es útil en electrodeposición.

Ejemplo 17

En un dispersador a elevada velocidad se introdujeron 77 partes de resina acrílica C (75 % de sólidos), 22 partes de TBMGU), 11,5 partes de diisopropanol amina, (solución al 50 %) y 22 partes de pigmento de bióxido de titanio. Estos materiales se dispersaron juntos en el dispersador a elevada velocidad y la pasta de pigmento dispersada se diluyó mediante la lenta adición de agua desionizada hasta el grado de 1.000 partes de manera de hacer una solución de sólidos de pintura de 10 %. A la pintura acuosa al 10 %, se agregó 0,5 partes de ácido dinonil naftaleno disulfónico, preneutralizado con diisopropanol amina. La pintura acuosa al 10 % tenía un pH de 8,2 y una conductividad de  $780 \text{ j ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . La pintura se envejeció durante la noche con agitación constante a temperatura ambiente. Paneles de acero laminado en frío pretratado con fosfato de zinc se electrorecubrieron a 150 voltios durante 60 segundos. El panel de acero electrorecubierto se lavó con agua desionizada y luego se curó a  $175^{\circ} \text{C}$ . durante 20 minutos. La película curada tenía un espesor de 0,0203 mm. Era resistente a roces con metiletil cetona y otros solventes orgánicos. La dureza Knoop era de 7,4 ( $\text{KHN}_{25}$ ) y la resistencia de impacto inverso era de 23,0 - 34,5 cm-kgs. El esmalte, cuando se expuso a ensayo de resistencia al rocío con sal durante 240 horas, tenía un deslizamiento de 2 - 3 mm. en las líneas marcadas y ninguna ampolla en la superficie.

En las composiciones de la presente invención el componente (B) se identifica como un material polímero no autoentrecruzante, no gelificado, soluble en solvente orgánico o dispersable en agua, conteniendo dicho material polímero como grupos reactivos cualquiera de uno o mas de grupos carbo

xilo, grupos hidroxilo alcohólicos o grupos de amida en donde la cantidad de dichos grupos es por lo menos aproximadamente 0,5 %, en peso, y no mas de aproximadamente 25 %, en peso, en base al peso total de dicho material polímero. La patente británica 1.146.858 y su equivalente francés, 1.486.213 (Florus y otros), da a conocer el uso de ciertos derivados de glicolurilo en combinación con materiales polímeros autoentrecruzantes. El compuesto (B) de dicha patente de Florus y otros es un copolímero que puede contener de 10 a 70 partes, en peso, de unidades polimerizadas de un éster de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con un alcohol monohídrico que tiene uno a veinte átomos de carbono y de 2 a 15 partes, en peso, de unidades polimerizadas de un ácido carboxílico alfa,beta-etilénicamente insaturado que contiene de 3 a 6 átomos de carbono y de 0 a 85 partes en peso de unidades polimerizadas de por lo menos un otro comonomero etilénicamente insaturado. Estas patentes enseñan que sus copolímeros pueden contener N-metilolacrilamida y/o N-metilolmetacrilamida y también los éteres de estas amidas con alcoholes monohídricos que tienen de uno a diez, y preferiblemente 3 a 4, átomos de carbono en cantidades entre aproximadamente 0,5 a 40 y particularmente 5 a 20 partes en peso. Cuando estos copolímeros contienen ya sea las metilol acrilamidas o los alquil éteres de estas metilol acrilamidas, los copolímeros son autoentrecruzantes. Estos materiales polímeros de estas patentes extranjeras se autoentrecruzarán bajo condiciones de curado normal de aproximadamente 150 a 175° C. en un período de 20 a aproximadamente 60 minutos. El tetranutoximetil glicolurilo en las composiciones de recubrimiento de las patentes de Florus y otros no funciona como un agente de entrecruzamiento con el material políme-

ro a la temperatura de curado de 150° C. A lo sumo, sólo plas  
tifica la película y no funciona como un agente entrecruzador  
efectivo pero solamente como un aditivo para mejorar la resis  
tencia a la corrosión.

5 Las composiciones de la presente invención, por  
otro lado, contienen un material polímero dispersado en agua  
que no es autoentrecruzante pero contiene -COOH, -OH y/o  
-CONH<sub>2</sub> como los únicos grupos reactivos y estos grupos no se  
10 autocondensan a las condiciones de curado práctico de 150 a  
175° C. en un período de 20 a 50 minutos. De manera de lograr  
una eficiente reacción de entrecruzamiento los derivados de  
glicolurilo con el material polímero no autoentrecruzante de  
la clase utilizada en las composiciones de la presente inven  
15 ción requiere la presencia de un catalizador ácido. Las paten  
tes francesa y británica citadas precedentemente no dan a co  
nocer, enseñan o sugieren el uso de ningún catalizador ácido  
en sus composiciones.

De manera de ilustrar las diferencias que con  
trastan las composiciones de las patentes de Florus y otros y  
20 las composiciones de la presente invención, se prepararon dos  
resinas acrílicas, esencialmente resina acrílica J y resina  
acrílica K, que eran sustancialmente idénticas en su composi  
ción excepto que la resina acrílica J contenía 125 partes de  
isobutoximetilacrilamida mientras que la resina acrílica K es  
25 taba desprovista de cualquier isobutoximetilacrilamida. De  
otra manera, las formulaciones eran idénticas. La composición  
monómera en cada una de estas formulaciones de resina acríli  
ca se indican seguidamente.

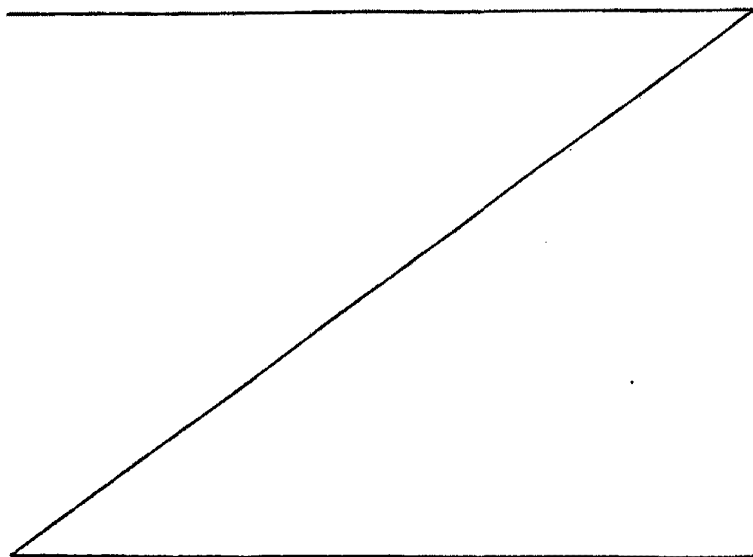
Composición de monómero:

	<u>Resina J</u> <u>(partes)</u>	<u>Resina K</u> <u>(partes)</u>
Acrilato de 2-etil hexilo	120	120
Acido acrílico	25	25
5 Isobutoximetilacrilamida	125	-
2-hidroxietilacrilato	30	30
Estireno	200	200

Estas resinas acrílicas J y K se prepararon se-  
paradamente en recipientes de reacción equipados con un agita-  
dor, condensador de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno.  
10 La resina acrílica J tenía una composición de monómero simi-  
lar a aquellas descritas en la patente francesa 1.486.213 con  
estas diferencias menores sin consecuencia. En lugar de la N-  
butoximetilacrilamida y el acrilato de 4-hidroxibutilo se em-  
15 plearon isobutoximetilacrilamida y acrilato de 2-hidroxietilo  
respectivamente. La resina acrílica K tenía la composición de  
monómero idéntica que la resina acrílica J excepto que no es-  
taba presente ninguna isobutoximetilacrilamida. El procedi-  
miento general de las preparaciones de las resinas era el si-  
20 guiente: a un recipiente de reacción apropiadamente equipado  
se introducen 200 partes de isobutanol y se calienta a 100 -  
- 105° C. Al solvente calentado, se agrega la mezcla de monó-  
mero que contiene aproximadamente 2 % en peso en base al peso  
de monómero total, de perbenzoato de t-butilo y 2 %, en peso,  
25 en base al peso de monómero total de n-dodecilmercaptano. Es-  
tos aditivos se introducen en el recipiente de reacción en un  
período de dos horas mientras que se mantiene la temperatura  
del solvente a aproximadamente 100 - 105° C. Luego de comple-  
tarse la adición del monómero, la temperatura de reacción se

5 mantiene a aproximadamente 105° C. durante una hora. Se agrega una parte de perbenzoato de t-butilo adicional y la reacción se mantiene a 105° C. durante una hora mas. Luego el jarabe de resina en cada caso se enfría y se regula a 65 % de sólidos con isobutanol.

10 Se prepararon cuatro formulaciones de recubrimiento a partir de cada uno de estos materiales polímeros de resina acrílica mezclando las resinas J y K separadamente con o sin TBMGU) y ácido p-tolueno sulfónico y las cantidades indicadas en la Tabla V proporcionadas a continuación. Las películas estiradas eran de aproximadamente 0,0254 mm de espesor y se estiraron sobre paneles de acero laminado en frío pretratado con fosfato de zinc. Se preparó un total de veinticuatro paneles. Estos paneles se hornearon a 150° C. durante 30 minutos, 150° C. durante 60 minutos y 175° C. durante 20 minutos. Las propiedades de las películas en estos paneles se indican en la Tabla VI.



45a

Tabla IV (continuación)

RESISTENCIA COMPARATIVA AL ROCIADO CON SAL DE TETRAMETOXIMETIL  
RESINA/AGENTE DE ENTRECruzAMIENTO SOBRE LA RESISTENCIA AL ROC

Ejemplos

Resina acrílica C  
Tetrametoximetil glicolurilo  
PTSA

Resistencia al rociado con sal<sup>(1)</sup>

Temperatura de curado, 20 minutos a 175° C.

Lecturas de brillo inicial

60° Brillo

20° Brillo

Apariencia luego de 240 horas de exposición

Brillo

Deslizamiento, max. mm.

Ensayo de desprendimiento<sup>(2)</sup>

Ampollas

480 horas de exposición

Brillo

Deslizamiento, max. mm.

Ensayo de desprendimiento<sup>(2)</sup>

Ampollas

- 
- (1) Bonderita 100 rociada hasta aproximadamente un espesor precalentados 30 min. a 175° C.
- (2) 10 = adhesión excelente (sin sitios descubiertos)  
7-9 = buena adhesión; unos pocos sitios descubiertos amp  
          marcada, 1,6 mm.  
4-6 = adhesión regular; menos de 3,2 mm. max. exposición  
0-3 = pobre adhesión; mas de 3,2 mm. exposición de metal
- (3) algunos sitios enmohecidos

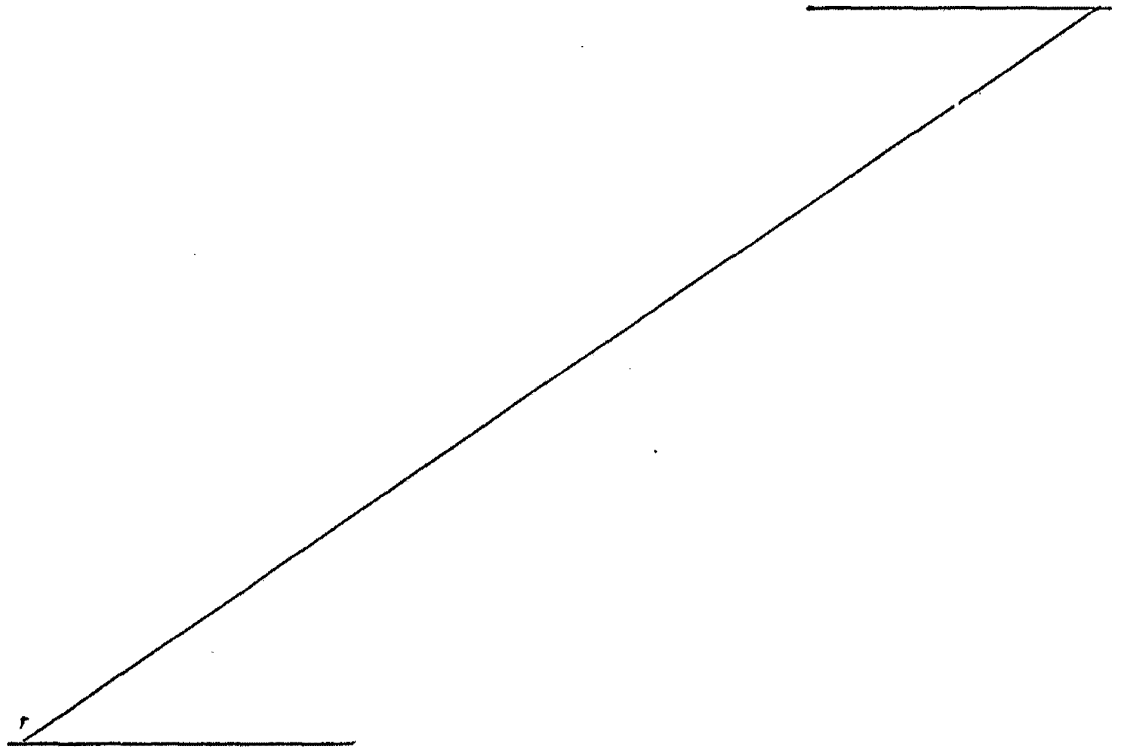
456

Tabla V

COMPOSICIONES DE RECUBRIMIENTO (PESOS POR PARTES)

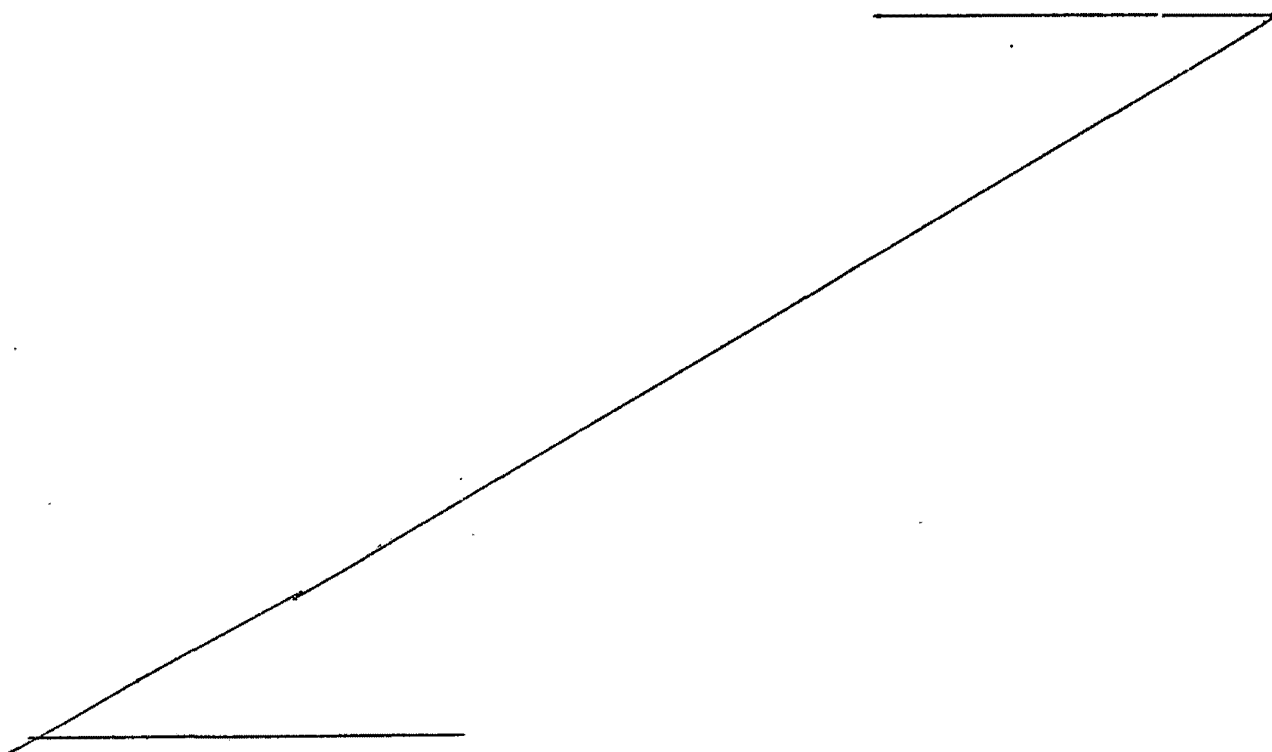
<u>Componentes</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Resina J	38,5	61,5	38,5
Resina K	-	-	-
TBMGU	-	10,0	-
Catalizador PTSA	-	-	0,08

---



<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
61,5	--	--	--	--
--	38,5	61,5	38,5	61,5
10,0	--	10,0	--	10,0
0,2	--	--	0,08	0,2

---

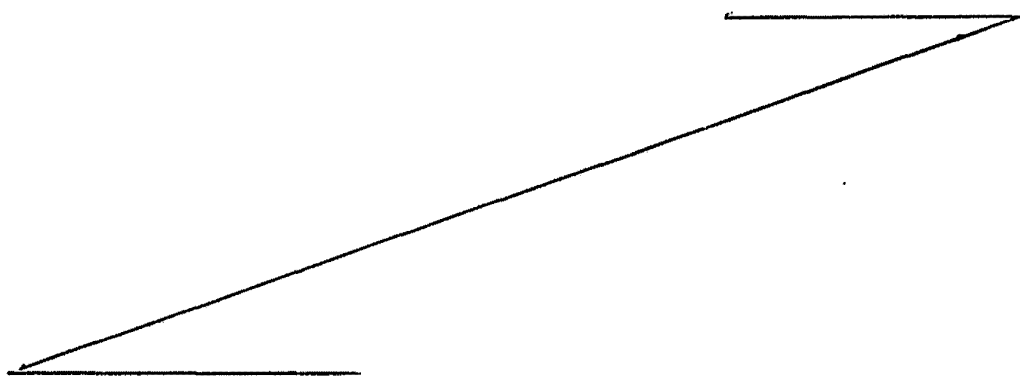


46 a

Tabla VI

Composiciones de recubrimientos

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
<u>Temperatura de horneado 150°C/30 minutos:</u>			
Ensayo de película, mm	0,0279	0,0254	0,0254
Ensayo de resistencia al roce MEK (200 roces)	Pasa	Pasa (Película blanda)	Pasa
Ensayo de dureza de lápiz	H-2H	F-H	H-2H
<u>Temperatura de horneado 150°C/60 minutos:</u>			
Espesor de película, mm	0,0279	0,0254	0,0254
Ensayo de resistencia al roce MEK (200 roces)	Pasa	Pasa	Pasa
Ensayo de dureza de lápiz	2H-3H	F-H	2H-3H
<u>Temperatura de horneado 175°C/20 minutos:</u>			
Espesor de película, mm	0,0279	0,0254	0,0254
Ensayo de resistencia al roce MEK (200 roces)	Pasa	Pasa	Pasa
Ensayo de dureza de lápiz	H-2H	F-H	H-2H



<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
0,0254	0,0254	0,0254	0,0254	0,0254
Pasa	Fracasa	Fracasa	Fracasa	Pasa
H-2H	HB-F	2B-B	F-H	2H-3H
0,0254	0,0254	0,0254	0,0254	0,0254
Pasa	Fracasa	Fracasa	Fracasa	Pasa
H-2H	HB-F	F-H	F-H	2H-3H
0,0254	0,0254	0,0254	0,0254	0,0254
Pasa	Fracasa	Pasa	Fracasa	Pasa
H-2H	HB-F	H-2H	HB-F	H-2H

---

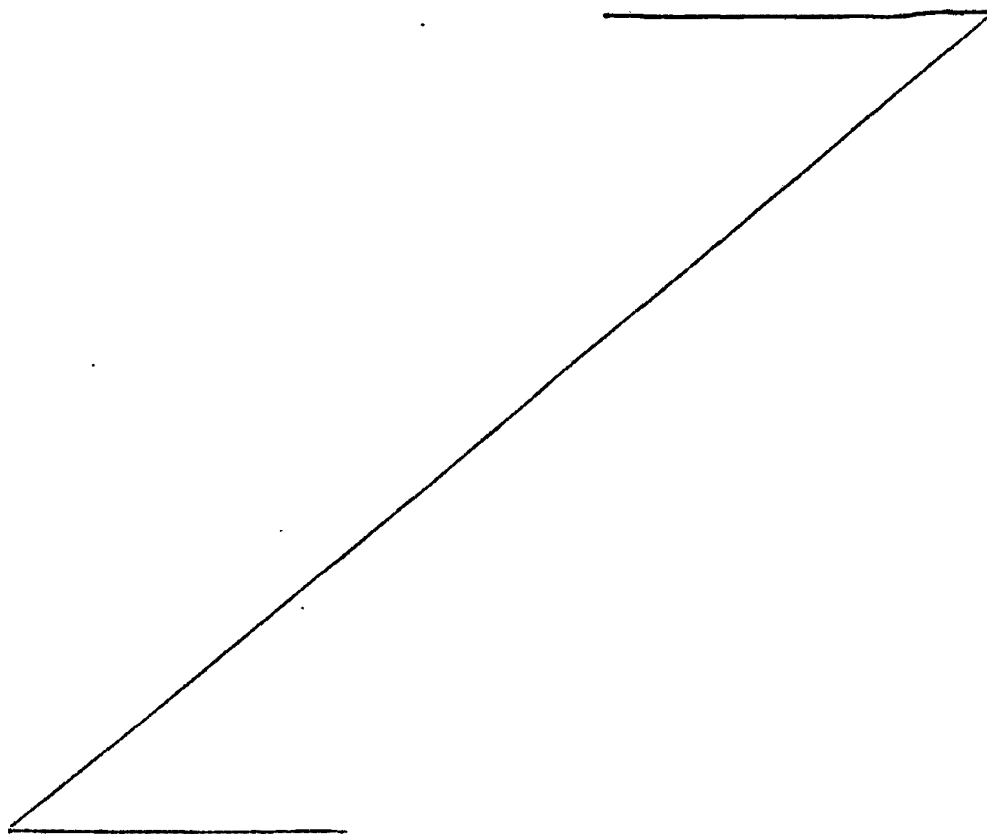
En composiciones de recubrimiento dispersables en agua o dispersadas en agua, si el material polímero contiene grupos de ácido carboxílico, es esencial utilizar amoníaco o una amina orgánica soluble en agua en la composición de manera de obtener la dispersabilidad del agua de la composición total. La cantidad de amoníaco o de la amina orgánica que se requiere está dictada por la cantidad de grupos de ácido carboxílico presentes en el polímero. Normalmente, son suficientes cantidades equivalentes de amina con relación a los grupos carboxílicos para lograr la dispersabilidad en agua del polímero y la composición de recubrimiento. También es posible utilizar solamente 10 % a 20 % de las cantidades equivalentes de amina con relación a los grupos de ácido carboxílico del polímero, para lograr una composición dispersable en agua. Se puede utilizar amoníaco o las aminas orgánicas de bajo peso molecular solubles en agua tales como las aminas primarias, secundarias o terciarias como son, por ejemplo, etilamina, dietilamina, trietilamina, dietanolamina, N,N-dimetil etanolamina, diisopropanolamina y similares.

Si bien no se requiere, en ciertos casos puede ser útil utilizar agentes tensioactivos aniónicos o no iónicos para obtener dispersiones en agua estable de estas composiciones de recubrimiento orgánico. Los agentes tensioactivos aniónicos, por ejemplo, pueden ser sulfosuccinato, dioctilsuccinato de sodio, ciclohexilsuccinato de sodio y similares. Un número de estos agentes tensioactivos aniónicos son comercialmente asequibles. Los agentes tensioactivos no iónicos pueden ser alquilfenol etoxilado y similares. La cantidad del agente tensioactivo que normalmente se utiliza es menos de aproximadamente 4 %, en peso, en base al peso total de sólidos de pin

tura.

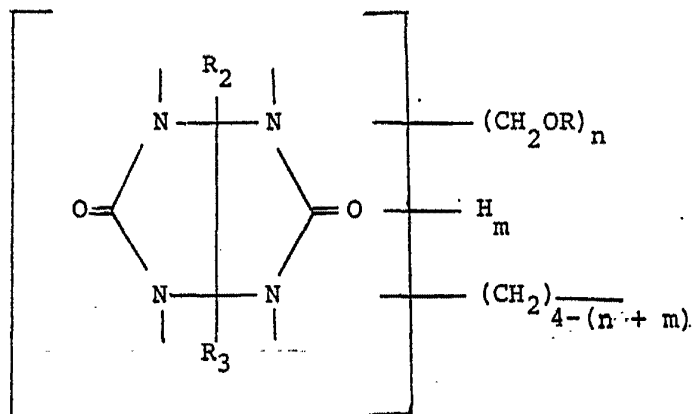
5 Si bien los recubrimientos de la presente invención se utilizarán principalmente para recubrir metales tales como acero, aluminio y similares, estos recubrimientos también pueden utilizarse en otros sustratos tales como madera, vidrio, plásticos, papel, textiles y similares.

10 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

12.- Procedimiento para la preparación de compo-  
siciones de recubrimiento, solubles en disolventes orgánicos,  
a base de glicolurilos, caracterizado porque comprende, en una  
5 primera etapa, preparar un derivado de alcoximetil glicolurilo  
(A) de fórmula general:



10 en donde n es un entero entre 1 y 4 inclusive; m es un entero  
entre 0 y 2 inclusive, cada R es individualmente ya sea hidró-  
geno o un radical alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono  
inclusive; R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son separadamente hidrógeno o un radi-  
cal alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono inclusive o  
un radical fenilo haciendo reaccionar un mol de glicolurilo  
15 en primer lugar con 1 a 4 moles de formaldehído para formar  
un glicolurilo total o parcialmente metilado y a continuación  
se hace reaccionar con 1 a 4 moles de un alcohol monohídrico  
para formar el derivado alcoximetil glicolurilo; y, en una se-  
gunda etapa, se mezclan de 2 % a 50 % aproximadamente en peso  
20 del derivado (A) con aproximadamente 98 % a aproximadamente  
50 % en peso, de (B) un material polímero normalmente no auto-  
entrecruzante, soluble en disolventes orgánicos que tiene co-  
mo grupos reactivos, uno o más de grupos carbonilo, grupos

hidroxilo alcohólicos o grupos de amida en donde la cantidad de dichos grupos es por lo menos aproximadamente 0,5 % en peso, y no mas de aproximadamente 25 % en peso, en base al peso total de dicho material polímero; y (C) de aproximadamente 0,05 % a 5,0 % en peso, de un catalizador ácido en base al peso total de (A) y (B), en donde dichos grupos reactivos de (B) son reactivos en caliente con (A) y en donde dichos porcentajes de (A) y (B) en peso, totalizan 100 % y se basan en el peso total de sólidos de (A) y (B).

2a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el derivado de glicolurilo se alquila totalmente.

3a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el derivado de glicolurilo totalmente alquilado está totalmente butilado.

4a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el derivado de glicolurilo totalmente alquilado está totalmente metilado.

5a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el derivado de glicolurilo es una mezcla de tetrametilol glicolurilo totalmente eterado.

6a.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el derivado de glicolurilo es el dietiléter, dimetiléter de tetrametilol glicolurilo.

7a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el derivado de glicolurilo se alquila sólo parcialmente.

8a.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el derivado de glicolurilo está solo parcialmente butilado.

9a.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el derivado de glicolurilo está solo par-  
cialmente metilado.

5

10a.- Procedimiento para la preparación de com-  
posiciones de recubrimiento solubles en disolventes orgánicos,  
a base de glicolurilos, tal y como queda sustancialmente des-  
crito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 52 hojas escritas a má-  
quina por una sola cara.

10

Madrid - 7 MAR. 1978

AMERICAN CYANAMID COMPANY.

J. M. GOMEZ ACEBO Y BONES  
p. p. firmado: J. Suarez Diaz