

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES	11 NUMERO 480.897	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION 24-5-79	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
21780/78	24 de mayo de 1.978	Inglaterra
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C 09 D 3/49	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UNA DISPERSION COLQUIDAD ACUOSA ESTABLE O EMULSION DE UNA RESINA SINTETICA CONTENIENDO GRUPOS CARBOXILO LIBRES.		
71 SOLICITANTE (S)		
COURTAULDS LIMITED		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
18, Hanover Square, Londres W1A 2BB, Inglaterra.		
72 INVENTOR (ES)		
FRANK REEDER.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.		

Esta invención se relaciona con un procedimiento de obtención de composiciones de revestimiento a base de agua. Las composiciones de revestimiento a base de disolventes orgánicos volátiles que se liberan a la atmósfera durante el secado del revestimiento, han sido consideradas en los últimos años cada vez como más desfavorables. Una forma de evitar los disolventes orgánicos ha consistido en el empleo de composiciones de revestimiento basadas en un polímero formador de película conteniendo suficientes grupos carboxilo para hacerla diluible en agua cuando se neutraliza con una amina, aunque la mayor parte de tales composiciones han utilizado un codisolvente orgánico. Como revestimiento se aplica una dispersión acuosa de dicho polímero y se calienta para eliminar el agua, amina y codisolvente. Desafortunadamente, la amina liberada a la atmósfera a partir de dicho revestimiento puede ser más nociva que el disolvente orgánico volátil reemplazado. La presente invención tiene por objeto producir una composición de revestimiento a base de agua, curable térmicamente, de la cual solamente se desprende, tras el calentamiento, una cantidad menor de la amina usada para solubilizar un polímero conteniendo grupos carboxilo.

Un artículo de Z.W. Wicks y G-F Chen en Journal of Coatings Technology Vol. 50 pp 39-46 (1978) describe el empleo de varias aminas como solubilizantes para copolímeros acrílicos conteniendo grupos carboxilo libres. Los copolímeros se mezclan con una resina metilada de melamina-formaldehído, se diluyen con amina y agua y se curan como un revestimiento a 175°C. El 2-N,N-dimetilamino-2-metilpropanol proporciona la pérdida de amina más baja tras el curado seguido por 2-amino-2-metilpropanol que también muestra el mayor curado.

De acuerdo con la invención, la composición de revestimiento comprende una resina sintética conteniendo grupos carboxilo libres, mantenida en solución o dispersión estable en agua mediante una carbamina terciaria que contiene al menos dos grupos hidroximetilo unidos

al átomo de carbono que lleva el grupo amina, estando presente la carbinamina terciaria en una proporción de 0,3 a 1,1 moles por equivalente gramo de grupos carboxilo libres en la resina.

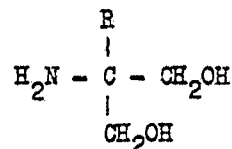
5 La dispersión acuosa puede ser una solución de la resina sintética o dispersión coloidal estable o una emulsión. El agua que actúa como disolvente o medio de dispersión puede mezclarse con, en una cantidad de hasta su propio peso, un disolvente orgánico miscible en agua, aunque se prefiere no utilizar dicho disolvente orgánico. La dispersión acuosa deberá en cualquier caso ser infinitamente diluible con agua sin
10 coagulación o precipitación.

Como ejemplo de una resina sintética adecuada se puede mencionar un copolímero de ácido acrílico o metacrílico con uno o más comonomeros etilénicamente insaturados. Dichos comonomeros incluyen compuestos acrílicos tales como acrilatos y metacrilatos de alquilo, por ejemplo,
15 metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, acrilato de etilo y acrilato de butilo, metacrilatos y acrilatos de hidroxialquilo tales como metacrilato de hidroximetilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo y metacrilato de hidroxipropilo, y acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Pueden usarse, particularmente cuando se desea una película más flexible, ésteres metacrilato y acrilato de cadena más larga
20 tales como metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de laurilo, acrilato de 2-etilhexilo y metacrilato de estearilo. También pueden utilizarse comonomeros no acrílicos tal como estireno. Preferiblemente, al menos uno de los comonomeros contiene un grupo amida o un grupo hidroxilo. Convenientemente, está presente también un comonomero que no contiene grupos amida, hidroxilo u otros grupos funcionales reactivos.
25

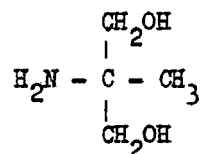
Otra resina sintética que puede emplearse es un poliéster preparado a partir de un ácido o anhídrido policarboxílico tal como anhídrido ftálico, ácido adípico y/o anhídrido trimelítico y un poliol tal
30

como etilenglicol, propilenglicol, trimetilolpropano y/o pentaeritritol. El poliéster puede prepararse empleando un exceso del ácido o anhídrido, de manera que tenga grupos ácido carboxílico libres. Otra alternativa es una resina epoxi que tiene grupos ácido carboxílico pendientes.

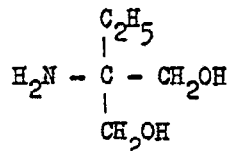
5 El término "carbinamina terciaria" representa un compuesto que tiene un grupo NH_2 unido a un átomo de carbono que también está unido a otros tres átomos de carbono. La carbinamina terciaria tiene preferiblemente la fórmula



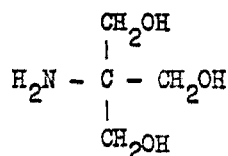
10 en la que R representa un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo que puede estar hidroxil-sustituido o sustituido por halógeno, por ejemplo cloro o bromo. El grupo R contiene preferiblemente 8 o menos átomos de carbono. Más preferiblemente, el grupo R es metilo, etilo, hidroximetilo o beta-hidroxietilo. Por ejemplo, la amina puede ser 2-amino-2-metil-propano-1,3-diol



15 2-amino-2-hidrometil-butan-1-ol (es decir, 2-amino-2-etilpropano-1,3-diol)



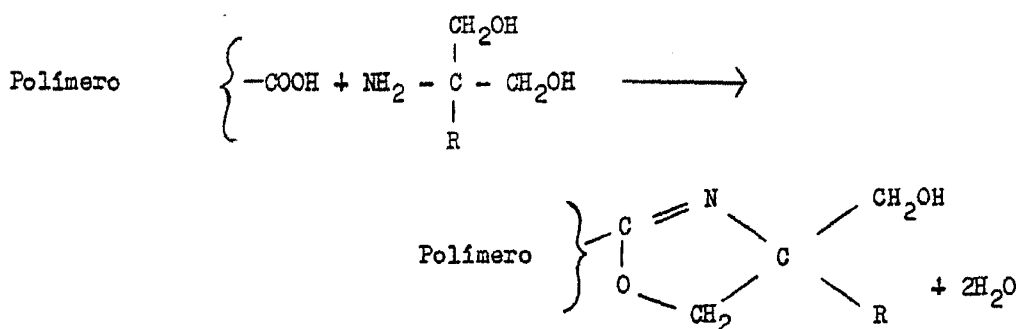
o tris(hidroximetil)-metilamina



La amina tiene preferiblemente un punto de ebullición de al menos 200°C para evitar la emisión de la amina tras el calentamiento antes de que tome parte en la reacción de curado.

5 Las composiciones de revestimiento más simples según la invención consisten esencialmente en una solución acuosa del polímero conteniendo carboxilo y de la carbinamina terciaria hidroxil-sustituida. Dicha composición puede aplicarse como un revestimiento, secarse y curarse entonces por calentamiento, por ejemplo a 150-200°C en 10-60 minutos.

10 El revestimiento cura a una película dura, brillante, resistente al agua. El revestimiento se puede secar o dejarse secar seguido por curado en una etapa separada, o se puede efectuar inmediatamente después del revestimiento, el calentamiento para secar el revestimiento y el curado del mismo, en una sola etapa de calentamiento. Se cree que la carbinamina terciaria hidroxil-sustituida reacciona en parte con los grupos carboxilo del polímero según la siguiente ecuación (siendo R un grupo orgánico arbitrario)



20 La conversión del grupo carboxilo hidrófilo al anillo oxazolina menos hidrófilo reduce la sensibilidad al agua del revestimiento curado en comparación con los revestimientos conocidos de polímeros conteniendo carboxilo aplicados a partir de soluciones acuosas estabilizadas por aminas.

La resina sintética contiene normalmente de 0,7 ó 0,8 a 2 miliequivalentes (meq) por gramo de grupo ácido carboxílico. La propor-

ción de grupos ácido carboxílico requerida para dar una solubilidad en agua adecuada varia en función de la proporción de otros grupos hidrófilos en el polímero. Cuando el polímero conteniendo carboxilo contiene también grupos amida e hidroxilo, por ejemplo un copolímero acrílico cuyos comonomeros incluyen acrilamida o metacrilamida, el contenido en ácido carboxílico es con preferencia de 0,8 ó 1 a 1,4 meq/gr y puede ser incluso inferior si los grupos hidrófilos están presentes en una elevada proporción. Cuando el polímero conteniendo carboxilo no contiene tales grupos hidrófilos o solamente una pequeña proporción de ellos, el contenido en ácido carboxílico puede que tenga que ser de al menos 1,5 meq/gr para dar la solubilidad en agua deseada.

La proporción de carbinamina terciaria usada a grupos ácido carboxílico en la resina sintética depende parcialmente del contenido en grupos ácido carboxílico u otros grupos hidrófilos en la resina sintética. En términos generales, se requiere que sea suficiente para que la resina sintética sea soluble en agua. Una cantidad tan pequeña como 0,3 moles de carbinamina terciaria por equivalente gramo de grupos ácido carboxílico puede ser suficiente para conferir solubilidad en agua cuando existe una elevada proporción de grupos hidrófilos, pero normalmente se prefiere una proporción de 0,6 a 1 mol de carbinamina terciaria por equivalente gramo. Un bajo contenido en amina proporciona la ventaja de una menor viscosidad de la solución, pero un mayor contenido en amina proporciona una mayor estabilidad.

Las composiciones de revestimiento de la invención pueden prepararse de diversos modos. Por ejemplo, el copolímero sólido conteniendo carboxilo puede disolverse directamente en una solución acuosa de la amina. Alternativamente, la amina puede añadirse a una emulsión acuosa del polímero para convertir dicha emulsión a una solución.

El polímero acrílico conteniendo carboxilo puede prepararse por polimerización en solución, preferiblemente en un disolvente orgánico

miscible en agua tal como etanol, isopropanol o t-butanol o dioxano, aunque puede utilizarse un disolvente inmisible tal como xileno. La carbinamina terciaria puede añadirse entonces con adición de agua y separación del disolvente orgánico.

5

En la mayoría de los casos se prefiere que el polímero conteniendo carboxilo sea totalmente soluble en agua después de la adición de la carbinamina terciaria, a pesar de que varía cualquier tendencia de la composición del polímero a causa de las diferencias en reactividad de los comonomeros empleados. Esto se puede conseguir, por ejemplo, seleccionando monómeros hidrófilos e hidrófobos con un equilibrio adecuado de reactividades para asegurar que la solubilidad en agua del polímero formado no disminuya a medida que avanza la reacción. Por ejemplo, una mezcla de acrilato de butilo, metacrilato de butilo, ácido metacrílico y acrilato de hidroxietilo puede producir un polímero relativamente rico en grupos carboxilo en la primera parte de la reacción y relativamente rico en grupos hidroxilo en la última parte de la reacción, pero todas estas fracciones son solubles en agua. Otras técnicas conocidas para la producción de copolímeros de composición más consistente, son la polimerización continua o la adición controlada de una mezcla monómera más rica en los componentes más reactivos durante el transcurso de la reacción.

10

15

20

Alternativamente, el copolímero acrílico conteniendo carboxilo puede prepararse por polimerización en agua, opcionalmente con un codisolvente orgánico, en presencia de la carbinamina terciaria. Se ha encontrado que a pH neutro o ácido prácticamente están ausentes reacciones competitivas tal como la adición Michael al doble enlace y la aminólisis de grupos éster.

25

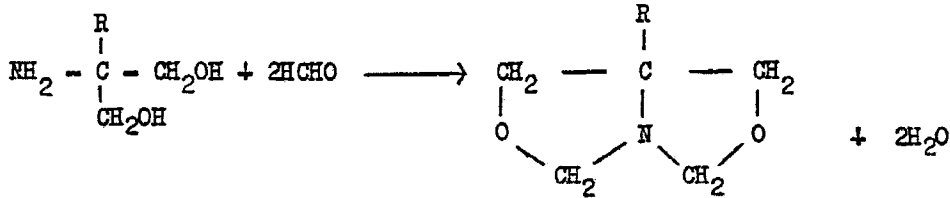
Por otra parte, se pueden preparar composiciones que son dispersiones acuosas conteniendo polímero tanto en la fase dispersa como disuelto en la fase acuosa continua. Por ejemplo, un polímero acrílico con

secundarias, especialmente en la aminólisis de grupos éster que pueden estar presentes en el polímero.

Las composiciones de revestimiento de acuerdo con esta invención se pueden hacer reaccionar con un aldehído, preferiblemente formaldehído, el cual puede reaccionar con los grupos amino e hidróxi de la amina y con la amida si está presente en el polímero conteniendo carboxilo. El empleo de formaldehído puede producir ventajas sorprendentes. Cuando se añade formaldehído a una composición de revestimiento según la invención, que está en forma de una solución acuosa, la solución se convierte progresivamente, a medida que se aumenta la cantidad de formaldehído, por vía de una dispersión coloidal, a una emulsión estable y fluida que contiene polímero tanto en la fase soluble como en la fase dispersa.

De este modo se puede preparar una composición de revestimiento en emulsión sin añadir emulsionantes, plastificantes o disolventes, cuya presencia en el revestimiento curado podría tender a disminuir las propiedades de película tales como dureza y resistencia al agua y disolventes. Las dispersiones y emulsiones tienen las ventajas de que permanecen fluidas a un elevado contenido en sólidos y pueden proporcionar un revestimiento brillante, espeso, curado en una sola aplicación, por ejemplo, se pueden aplicar bajo un contenido en sólidos de 35-50% en peso.

Una explicación posible de la formación de la dispersión es la caída del pH causada por la conversión de la carbinamina terciaria a una oxazolina bicíclica que es solamente debilmente básica, por ejemplo, de acuerdo con la siguiente ecuación (siendo R un grupo orgánico arbitrario):



5 Si se añade la cantidad total de formaldehído requerido por esta ecuación teórica, la emulsión se rompe normalmente. La cantidad de formaldehído añadida es con preferencia de 0,5 a 1,7 moles por mol de carbinamina terciaria para obtener una dispersión estable. Dentro de esta gama, la cantidad óptima de formaldehído aumenta generalmente a medida que aumenta el contenido en amina y ácido carboxílico de la composición.

10 Dicha dispersión se puede aplicar como un revestimiento el cual puede curarse por calentamiento a 150-200°C a una película resistente al agua de excelente brillo y dureza. La dispersión sin curar puede lavarse fácilmente del aparato usado para su aplicación, pero la película curada muestra buena adhesión a una amplia variedad de sustratos, por ejemplo cristal, madera, papel y metales tal como acero.

15 Puede estar presente el disolvente orgánico polar durante la preparación de las dispersiones por adición de formaldehído. Por ejemplo, cuando ha sido preparado un polímero acrílico conteniendo carboxilo por polimerización en solución y ha sido solubilizado por adición de agua y carbinamina terciaria, el formaldehído puede añadirse antes de separar el disolvente. En este caso, la separación de disolvente sirve para aumentar el contenido en sólidos de la composición de revestimiento al nivel deseado de 30-50% así como para proporcionar una composición libre de disolvente. Este procedimiento tiene la ventaja de mantener una viscosidad suficientemente baja sin añadir agua extra que ha de evaporarse ulteriormente para elevar la viscosidad de la emulsión. El disolvente separado durante la preparación de la composición de revestimiento

25

no es emitido naturalmente a la atmosfera tal y como ocurre con el secado de disolvente de un revestimiento a base de disolvente; el disolvente se recupera para su reutilización.

Las composiciones de revestimiento según la invención pueden contener otros ingredientes resinosos o formadores de película. A condición de que la composición en conjunto sea estable como una solución acuosa o dispersión, la composición puede mantener también un agente reticulante para la resina sintética, por ejemplo, un agente reticulante capaz de reaccionar con grupos hidroxilo y/o grupos amida o carboxilo tal como un condensado de amino-formaldehído total o parcialmente eterificado. Ejemplos de tales agentes de reticulación son los condensados metilados de melamina-formaldehído vendido con las marcas registradas "Cymel 300" "Cymel 301" y "Cymel 303" y que consisten predominantemente en hexametoximetilmelamina y condensados de formaldehído con benzoguanomina o urea, tal como benzoguanomina metoximetilada y urea metoximetilada.

Se desconoce cual es la reacción predominante durante el curado de las composiciones que contienen dicho agente reticulante. Una de las reacciones que tiene lugar puede ser la formación de los anillos oxazolina como se ha descrito anteriormente junto con la reacción de los restantes grupos hidroximetilo con el agente reticulante. Cuando están presentes grupos amida e hidroxilo en el polímero conteniendo carboxilo, aquellos puedan reaccionar también con el agente reticulante de amino-formaldehído.

Durante la producción de las composiciones de revestimiento puede estar presente un agente reticulante de condensado de amino-formaldehído que puede actuar como codisolvente para el polímero conteniendo carboxilo. Cuando el polímero ha sido preparado por polimerización en solución en un disolvente orgánico, puede añadirse un agente reticulante, tal como hexametoximetilmelamina, a la solución de polímero en la misma etapa que se añade la carbinamina terciaria, antes de separar el disol-

vente orgánico. El empleo de un condensado de amino-formaldehído de este modo puede reducir la proporción de grupos ácido carboxílico necesarios para hacer soluble el polímero.

5 Puede incluirse un catalizador para la reacción de curado en la composición de revestimiento, aunque se ha encontrado que las composiciones curan satisfactoriamente incluso a pH 7-8, especialmente si están presentes grupos amida en el polímero conteniendo carboxilo. El catalizador es generalmente un material ácido tal como ácido p-toluenc sulfónico u otros ácidos alquilbenceno sulfónicos. El catalizador puede incluirse durante la preparación de la solución de resina sintética, aunque si está presente así es preferiblemente neutralizado, generalmente con la carbinamina terciaria usada para solubilizar la resina. Alternativamente, pueden incorporarse grupos ácido fuertes tal como grupos ácido sulfónico en el polímero conteniendo carboxilo.

10 El condensado eterificado de amino-formaldehído y los agentes reticulantes se pueden utilizar además del formaldehído y pueden ser añadidos antes o después de la formación de la emulsión. Los condensados de amino-formaldehído eterificados mejoran adicionalmente la resistencia de las películas curadas al agua y a los disolventes orgánicos polares.

15 La presencia de un condensado de amino-formaldehído puede reducir la cantidad de formaldehído necesaria para formar una emulsión.

20 Otro agente reticulante que puede ser empleado con las composiciones de revestimiento según la presente invención es una beta-hidroalquilamida polifuncional, por ejemplo bis[\overline{N} ,N-di(β -hidroxietil)]adipamida, bis[\overline{N} ,N-di(β -hidroxietil)]azelanida y los correspondientes compuestos β -hidroxipropilo. Estos compuestos β causan reticulación por reacción con los grupos carboxilo del polímero. Se utilizan preferiblemente en composiciones de revestimiento que contienen menos de la cantidad equivalente de carbinamina terciaria basado en los grupos ácido carboxílico del polímero. Los agentes reticulantes de β -hidroalquilamidas

25

30

polifuncionales tienen la ventaja de que eliminan agua en lugar de material orgánico volátil tal como metanol durante el curado. Sin embargo, se ha encontrado que dichos agentes son menos eficaces que los condensados de amino-formaldehído como agentes reticulantes. Es decir, requieren una mayor temperatura de curado, por ejemplo 180°C en lugar de 150°C, para producir el mismo grado de resistencia al agua y a los disolventes en la película curada.

Alternativamente, el polímero conteniendo carboxilo puede contener grupos β -hidroxialquilamida que causa una reacción de reticulación de la misma manera. Por ejemplo, se puede preparar un copolímero acrílico empleando un derivado N- β -hidroxialquilo o N,N-bis(β -hidroxialquilo) de acrilamida o metacrilamida, tal como N,N-bis(β -hidroxi-etil)acrilamida ó N,n-bis(β -hidroxi-etil) metacrilamida (que son las preferidas), N-(1,1-dimetil-2-hidroxi-etil)metacrilamida, N- β -hidroxi-etilacrilamida ó N- β -hidroxipropilacrilamida.

Las composiciones de revestimiento según la invención pueden utilizarse en forma pigmentada o sin pigmentar y son de utilidad para revestir sustratos tales como de acero dulce y hojalata, por ejemplo, en esmaltes, para aplicaciones de revestimiento en hogares, pinturas para capas superiores de coches y en el revestimiento de botes.

Las composiciones de revestimiento según la invención, particularmente aquellas en donde el polímero conteniendo carboxilo se mantiene en solución acuosa por la carbinamina terciaria, han resultado mostrar también ventajas en mezclas con composiciones de revestimiento en emulsión polímera no preparadas de acuerdo con la invención, por ejemplo emulsiones polímeras acrílicas preparadas mediante polimerización en emulsión. La solución polímera mejora el flujo y brillo del revestimiento en emulsión y facilita la limpieza de la instalación. La mezcla de polímeros solubles en agua con emulsiones ya es conocida, pero la emisión de amina y normalmente de disolvente auxiliar tras el curado es una des-

ventaja seria de los polimeros solubles en agua conocidos para la mayor parte de los usos de las mezclas de emulsión/solución.

Esta invención se ilustra por los siguientes ejemplos en los cuales las partes y porcentajes se ofrecen en peso a menos que se diga lo contrario. Las partes en volumen tienen la misma relación que las partes en peso como el litro al kilogramo.

EJEMPLO 1

Se prepara una mezcla de alimentación consistente en 216 partes de metacrilato de butilo, 77 partes de metacrilato de metilo, 81 partes de metacrilato de hidroxietilo, 52,8 partes de metacrilamida, 53,5 partes de ácido metacrílico, 24 partes de azobis-isobutironitrilo y 950 partes de etanol. La mezcla se agita bajo reflujo y bajo nitrógeno en un matraz encamisado a 75°C durante 3 horas. El producto se precipita vertiéndolo en agua, se filtra, se lava y se seca. El producto seco se muele en un molino Wiley y se pasa a través de un tamiz de malla 44 según normas británicas. Se agitan 120,2 partes del polímero seco con 160 partes de dioxano y 30 partes de agua a 60°C hasta que se disuelve. A la solución viscosa se añade una solución de 17,64 partes de tris(hidroximetil)metilamina en 120 partes de agua. La solución clara se transfiere a un evaporador de vacío rotativo y se separa el dioxano. Se añade gradualmente agua a medida que avanza la evaporación para evitar un incremento demasiado grande de la viscosidad. La destilación se detiene después de haberse separado 310 partes de mezcla dioxano/agua. El producto es una solución viscosa clara que contiene 30 % en total de sólidos.

Se procede al colado de película sobre cristal, acero dulce y hojalata, tras lo cual se seca y se cura a 180°C durante 25 minutos. Las películas son duras, caras y brillantes y muestran una buena adhesión a estos tres sustratos. La resistencia al agua es buena, tal y como se demuestra por la ausencia de "rubor" en los ensayos de pasteurización sobre hojalata y por la protección de paneles de acero dulce contra la for-

mación de herrumbre cuando se suspenden en agua durante 14 días. La pérdida de peso de las películas curadas tras la inmersión prolongada en 2-butoxietanol es pequeña y las películas se recuperan en estado satisfactorio después del secado.

5

EJEMPLO 2

Se prepara un copolímero conteniendo carboxilo mediante polimerización en solución en etanol como se ha descrito en el ejemplo 1. El copolímero no se precipita ni seca. A la solución etanólica conteniendo 120 partes del copolímero, se añaden 17,64 partes de tris(hidroximetil)metilamina en 120 partes de agua. El etanol se separa entonces en un evaporador en vacío rotativo y se añade gradualmente agua para evitar un incremento demasiado grande de la viscosidad. El producto es una solución acuosa viscosa y clara la cual cuando se aplica como una composición de revestimiento pudo curarse en la forma descrita en el ejemplo 1 para dar películas duras, claras, brillantes, resistentes al agua, como se ha descrito en el ejemplo 1.

10

15

EJEMPLO 3

Como en el ejemplo 1 se prepara una composición de revestimiento en forma de una solución acuosa al 30% de sólidos. Se añaden 12 partes de condensado metilado de melamina-formaldehído "Cymel 301" a 100 partes de la solución de resina acuosa al 30% y se agita hasta homogenizar. Las películas se preparan por colada sobre sustratos de cristal, acero dulce y hojalata y se secan y curan a 150°C durante 30 minutos. Las películas muestran buena adhesión en todos los sustratos y son duras y brillantes. La resistencia al agua es buena tal y como se demuestra por la ausencia de "rubor" en los ensayos de pasteurización sobre hojalata y por la protección de los paneles de acero dulce contra la formación de herrumbre cuando se suspenden en agua durante 14 días. La adhesión a los sustratos se ensaya por el ensayo de rayado transversal en donde dos pares de líneas paralelas que intersectan aproximadamente en ángulos rec

20

25

30

tos se cortan en el revestimiento curado a través del sustrato. Se aplica firmemente cinta adhesiva al area cortada y a continuación se tira de la misma. El revestimiento en la intersección de los pares de líneas se examina entonces para ver la cantidad de material desprendido por la cinta adhesiva. El resultado se expresa como el porcentaje del area de la película que permanece después del ensayo. Los revestimiento curados de este ejemplo proporcionan resultados del 100% (es decir no se separa revestimiento alguna por la cinta adhesiva) tanto antes como después de la pasteurización.

Se moldean otras películas sobre sustratos de cristal, acero dulce y hojalata y se secan y curan a 180°C durante 20 minutos. Las películas brillantes y duras producidas tienen una resistencia al agua y una adhesión a los sustratos tan buena como las películas curadas a 150°C o acaso ligeramente mejor que estas. Las películas curadas a 180°C se sumergen en 2-butoxi-etanol resultanto muy poco aceptadas por este último. Absorben solamente 3% de su propio peso de disolvente durante la inmersión prolongada y las películas se recuperan en estado satisfactorio después del secado con una pérdida de peso nula.

EJEMPLO 4

Se prepara un copolímero acrílico conteniendo carboxilo por polimerización en solución en etanol, se precipita en agua, se seca y se moltura, todo ello como se ha descrito en el ejemplo 1. Se agitan inicialmente a 40°C, 100 partes del copolímero acrílico, 14,7 partes de tris(hidroximetil)metilamina, 100 partes de agua y 132 partes de dioxano, elevándose la temperatura a 60°C en 30 minutos. Se añaden 150 partes más de agua y se continua la agitación durante 30 minutos más. La solución se enfría entonces a 50°C y se añade gota a gota, en un periodo de 6 minutos, una mezcla de 11,2 partes de formaldehído acuoso al 39% y 12 partes de dioxano; la temperatura se eleva entonces a 75°C en 30 minutos. La emulsión resultante se transfiere a un evaporador de vacío ro-

tativo y el dioxano y parte del agua se separan para dar una composición de revestimiento en emulsión acuosa que contiene 31% de sólidos en total. Las películas se moldean sobre placas de cristal, se secan y se cochura entonces durante 20 minutos a 180°C. Las películas curadas obtenidas son duras, claras y brillantes y tienen buena resistencia al agua.

5

EJEMPLO 5

En la forma descrita en el ejemplo 4 se prepara una composición de revestimiento en emulsión acuosa con 31% de sólidos. En la emulsión se agita un condensado metilado de melamina-formaldehído "Cymel 301". Las películas se moldean sobre sustratos de cristal, acero dulce y hojalata a partir de la composición de revestimiento producida. Las películas se secan y se curan entonces durante 20 minutos a 180°C. Se obtienen excelentes películas brillantes y duras que muestran buena adhesión en los tres sustratos en el ensayo de rayado transversal descrito en el ejemplo 3 y muestran buena resistencia al agua en los ensayos de pasteurización sobre hojalata y en los ensayos de resistencia a la herrumbre sobre acero dulce.

10

15

EJEMPLO 6

Se prepara un polímero por el método general descrito en el ejemplo 1 a partir de 30,5 partes de acrilato de 2-etilhexilo, 30,5 partes de metacrilato de butilo, 16,9 partes de metacrilato de hidroxietilo, 11,1 partes de ácido metacrílico y 11 partes de metacrilamida. Estos monómeros se polimerizan durante 3 horas a 75°C en 200 partes en volumen de etanol empleando azobis-isobutironitrilo como iniciador. El polímero producido se precipita en agua, se lava, se tritura y se seca. Se enlechan 100 partes del polímero seco molido con 240 partes en volumen de agua en un recipiente encamisado acoplado con agitadores en espiral contra-rotativos y calentado a 70°C. Se añade con agitación vigorosa una solución de 14,9 partes de tris(hidroximetil)metilamina en 95 partes de agua para dar una solución viscosa clara que contiene 25% de sólidos.

20

25

30

lidos.

Se moldean películas sobre sustratos de cristal, acero dulce y hojalata y se secan y curan a 180°C durante 25 minutos. Las películas curadas son duras, claras y brillantes y muestran buena adhesión en los tres sustratos. Su resistencia al agua y 2-butoxi-etanol es similar a la exhibida por los revestimientos curados del ejemplo 1, pero los revestimientos de este ejemplo son más flexibles cuando se evalúan por los ensayos de impacto y flexión.

EJEMPLO 7

Se añade una resina metilada de melamina-formaldehído "Cymel 303" a la solución viscosa clara preparada en el ejemplo 6 con un contenido en sólidos del 22%. Se moldean películas sobre sustratos de cristal, acero dulce y hojalata y se secan y curan a 150°C durante 30 minutos. Exhiben una resistencia al agua y una adhesión a los sustratos igual a la mostrada por los revestimientos del ejemplo 3, pero son más flexibles cuando se evalúan por los ensayos de impacto y flexión.

EJEMPLO 8

Se prepara un polímero por el método general del ejemplo 1 a partir de 31,4 % de metacrilato de butilo, 31,4% de metacrilato de dodecilo, 16,1% de metacrilato de hidroxietilo, 10,6% de ácido metacrílico y 10,5% de metacrilamida. La polimerización se efectúa en etanol a 75°C usando 5% de azobis-isobutironitrilo como iniciador. El polímero producido se precipita en agua, se filtra y se lava para dar una torta húmeda que contiene 625 partes de polímero y 725 partes de agua. Se mezcla con una solución de 88,8 partes de tris(hidroximetil)metilamina en 40 partes en volumen de agua a 60°C en un mezclador encamisado Baker Perkins con paletas intermezcladoras. Se añaden 160 partes de resina metilada de melamina-formaldehído "Cymel 301" y se continúa el mezclado para dar una masa clara espesa de viscosidad superior a 100 Pa.s.

A esta masa se añaden gradualmente a 65°C, 167,7 partes en

volumen de formaldehído acuoso al 14,9% p/v. Se continúa el mezclado durante una hora a 67°C. El producto es una dispersión coloidal opalescente con un contenido en sólidos del 44% y una viscosidad de 3 Pa.s. Tras dilución a 40% de sólidos, la viscosidad es de solamente 0,15 Pa.s., es decir la dispersión es adecuada para aplicación como un revestimiento superficial por medios convencionales.

Se moldean películas sobre sustratos de cristal, hojalata y acero dulce y se secan y curan a 150°C durante 30 minutos para dar películas brillantes, duras y claras. Las películas curadas muestran una resistencia al agua en los ensayos de pasteurización y formación de herrumbre igual a la exhibida por el producto del ejemplo 3 y también un 100% de adhesión a los sustratos en el ensayo de rayado transversal tanto antes como después de la pasteurización.

EJEMPLO 9

Se copolimerizan durante 3 horas a 75°C, 86,2 partes de acrilato de butilo, 19,6 partes de acrilato de hidroxietilo, 12 partes de acrilamida y 12,17 partes de ácido acrílico en 200 partes en volumen de t-butanol mezclado con 18 partes en volumen de agua, usando 3,9 partes de azobis-isobutironitrilo como iniciador y 0,13 partes de dodecilmercaptan como agente de transferencia de cadenas. A la solución polimérica obtenida se añade una solución de 20 partes de tris(hidroximetil)metilamina en 60 partes en volumen de agua, seguido por 170 partes en volumen de agua. La mayor parte del t-butanol se separa entonces de la solución bajo vacío con agitación, para dejar una solución viscosa.

Esta se enfría a 60°C y se añaden con agitación 41,6 partes en volumen de formaldehído acuoso al 18,5% p/v. El mezclado se continúa durante 45 minutos más a 70°C y entonces la solución se separa de nuevo bajo vacío para separar el restante t-butanol y algo de agua. El producto es una dispersión fluida opaca con un contenido en sólidos del 32%.

Se moldean películas a partir de esta dispersión sobre su-

perficies de acero y hojalata y se curan a 180°C durante 20 minutos. Las películas curadas son claras, duras y brillantes. Muestran la misma buena resistencia al agua que el producto del ejemplo 1.

5 El polímero conteniendo carboxilo de este ejemplo contiene 1,30 miliequivalentes de grupos ácido carboxílico por gramo de polímero. La cantidad de formaldehído añadido es de 1,52 moles por mol de tris(hidroximetil)metilamina.

10 Cuando se repite este ejemplo añadiendo diversas cantidades de formaldehído a la solución acuosa de polímero y amina, el empleo de un mol de formaldehído por mol de amina proporciona una dispersión opalescente de viscosidad claramente alta. Si la relación molar de formaldehído a amina se aumenta a 1,2-1,3:1, la viscosidad de la dispersión disminuye y su opacidad aumenta. Si la relación molar se aumenta a 1,5-1,6:1 como en el ejemplo, se forma una emulsión opaca muy fluida que, 15 sin embargo, producirá revestimientos curados claros y brillantes. Si la relación molar de formaldehído a amina se aumenta mucho más por encima de 1,6:1, los revestimientos curados pueden ser opacios.

EJEMPLO 10

20 Se copolimeriza bajo las condiciones descritas en el ejemplo 1, 34,5% de metacrilato de butilo, 34,5% de acrilato de butilo, 18% de metacrilato de hidroxietilo y 13% de ácido metacrílico. El polímero obtenido se precipita en agua, se lava y se seca y se moltura. Se enlechan 180 partes de polímero con 220 partes de agua y se añade una solución, con fuerte agitación, empleando agitadores contra-rotativos, de 25 tris(hidroximetil)metilamina en 90 partes de agua. La temperatura se aumenta a 70°C y se añaden 47,8 partes de condensado metilado de melamina-formaldehído "Cymel 301". La agitación se continua para dar una solución espesa clara. Se añaden lentamente con agitación 20 partes en volumen de formaldehído acuoso al 37% p/v y se continua el calentamiento 30 durante 45 minutos a 70°C. El producto es una dispersión fluida opales-

cente.

Se moldean películas a partir de la solución sobre sustratos de acero y hojalata y se secan y curan a 150°C durante 30 minutos. Las películas curadas son claras, duras y brillantes y resistentes al agua, siendo adherentes tal y como se demuestra por los ensayos descritos en los ejemplos 1 y 3.

EJEMPLO 11

Se preparan dos mezclas de alimentación monómera:

	(i) (partes)	(ii) (partes)	Total (%)
10 Metacrilato de metilo	47,0	178,1	12,1
Metacrilato de butilo	51,5	285,7	18,0
Acrilato de etilo	151,8	307,6	24,6
Acrilato de butilo	124,3	246,4	19,9
Acrilato de hidroxietilo	77,1	226,7	16,3
15 Acido metacrílico	20,47	101,9	6,57
Acido acrílico	15,52	31,1	<u>2,50</u>
			100,00
Azobisisobutironitrilo	9,35	28,1	2,0
Isopropanol	515	1543	-

La alimentación (i) se bombea durante 6 minutos a un matraz de 10 litros equipado con agitador, condensador de reflujo y encamisado con agua, bajo una atmósfera de nitrógeno. La alimentación (ii) se bombea entonces en un periodo de 42 minutos, más rápidamente al comienzo disminuyendo la velocidad hacia el final de la adición. La temperatura interna se mantiene en $85 \pm 2^\circ \text{C}$. Terminada la adición, la reacción se continúa durante 3 horas a 85°C. El contenido del matraz se enfría y se añaden 249 partes de tris(hidroximetil)metilamina en 850 partes en volumen de agua, seguido por 307 partes de condensado metilado de melamina-formaldehído "Cymel 301" y 1.800 partes de agua. Se separa entonces un 60%

del isopropanol a 27 milibares (20 mm de Hg) aproximadamente, inicialmente a una baja temperatura de la camisa, pero elevando ésta a 40°C a medida que avanza la destilación. Se añaden entonces gota a gota 203,4 partes en volumen de formaldehído acuoso al 36,4 % p/v y 197 partes en volumen de agua, seguido por 250 partes en volumen de agua. La destilación de isopropanol y agua se continua hasta que prácticamente se ha separado todo el isopropanol. La solución se enfría y se añaden 33,9 partes de un catalizador de alquil (cadena larga) bencenosulfónico vendido por American Cyanamid Co. con la marca registrada C600 neutralizado con 12,5 partes de tris(hidroximetil)metilamina disuelto en 30 partes de agua, seguido por 3,02 partes de una resina silicónica de esta entidad de utilidad como agente anti-agrietante vendido con la marca registrada DC57.

El producto es una emulsión que contiene una fase dispersa con un diámetro de partícula de 1-1,5 micras aproximadamente y conteniendo polímero soluble en la fase acuosa continua. La viscosidad es de 0,57 Pa.s. (a un esfuerzo cortante de 900 seg^{-1}), con un contenido en sólidos de 47,6 %.

Se moldean películas sobre acero y hojalata y se cocuran a 150°C durante 30 minutos, las cuales exhiben buenas propiedades de flujo y brillo así como una buena combinación de dureza, flexibilidad y adhesión al sustrato. La resistencia al agua en los ensayos de pasteurización como se ha descrito en el ejemplo 1, es buena.

EJEMPLO 12

Se prepara una solución isopropanol de un copolímero conteniendo grupos ácido carboxílico a partir de las siguientes mezclas de alimentación monoméricas empleando la técnica de polimerización descrita en el ejemplo 11.

	(i) (partes)	(ii) (partes)	Total (%)
	3,38	12,8	8,1
	6,72	37,3	22,0
	16,26	32,9	24,6
5	13,35	26,5	19,9
	8,27	24,3	16,3
	2,20	10,9	6,57
	1,66	3,3	2,50
	1,00	3,0	
10	55	165	

Se añaden 21 partes de 2-amino-2-etilpropano-1,3-diol en 80 partes de agua (80% de equivalente carboxilo) seguido por 33,1 partes de condensado metilado de melamina-formaldehído "Cymel 301" (15% en total de sólidos). Después de separar parcialmente el isopropanol como en el ejemplo 11, se añaden gota a gota 17,5 partes de formaldehído al 33,4% (60% del equivalente amina) y se separa el resto del disolvente. Las películas moldeadas a partir de esta composición, después de la cohuración durante 20 minutos a 180°C, son resistentes al agua, flexibles y moderadamente duras, aunque menos duras que las películas descritas en el ejemplo 11.

Añadiendo el catalizador de ácido alquilbencenosulfónico C600 a la composición, en la misma proporción y por la misma técnica que en el ejemplo 11, la temperatura de cohuración requerida para producir películas resistentes al agua se reduce a 150°C, obteniéndose revestimientos más duros.

EJEMPLO 13

Se prepara una mezcla de alimentación consistente en 42 partes de acrilato de butilo, 69 partes de metacrilato de butilo, 24,8 partes de acrilato de hidroxietilo, 14,2 partes de ácido metacrílico, 190

isopropanol y 4,5 partes de azobisisobutironitrilo. La mezcla se agita bajo reflujo en una atmósfera de nitrógeno en un matraz encamisado a 85°C durante 3 horas. La solución se enfría luego a 50°C y se añade gota a gota una solución de 10,25 partes de tris(hidroximetil)metilamina y 60 partes de agua, seguido por 28,8 partes de la resina metilada de melamina-formaldehído "Cymel 301" y por 150 partes de agua destilada. La mezcla se separa parcialmente del isopropanol in vacuo tal y como se describe en el ejemplo 11 y se añaden luego 5,60 partes de formaldehído acuoso al 36,4% mezclado con 20 partes de agua. El isopropanol restante se separa in vacuo; se añaden 30 partes más de agua durante esta etapa para evitar una subida excesiva de la viscosidad. El producto se enfría y se añaden entonces gota a gota, con agitación, 4,06 partes del catalizador de ácido alquilbencenosulfónico C600 neutralizado con una solución de 1,5 partes de tris(hidrometil)metilamina en 15 partes de agua.

El producto es un líquido opalescente regularmente viscoso, que contiene polímero tanto en la fase dispersa como en la fase de solución. Se obtienen buenas películas brillantes mediante esparcido sobre sustratos de cristal, hojalata o acero y cochurando a 150 °C durante 30 minutos. Las películas son duras y flexibles y muestran excelente resistencia al agua y disolventes orgánicos tal como 2-butoxi-etanol.

EJEMPLO 14

Se prepara una composición de revestimiento de acuerdo con el procedimiento general del ejemplo 13. Se polimeriza durante 3 horas, a 85°C, una mezcla de alimentación que contiene 24 partes de acrilato de butilo, 16,5 partes de acrilato de hidroxietilo, 9,46 partes de ácido metacrílico, 50 partes de metacrilato de butilo, 125 partes de isopropanol y 3 partes de azobisisobutironitrilo. Se añade tris(hidroximetil)metilamina en una cantidad de 60% del equivalente de ácido carboxílico, el formaldehído se añade en una cantidad de 40% del equivalente de amina (es decir, 0,8 moles:1) y "Cymel 301" se añade en una cantidad de

25% en peso con respecto al total de sólidos. Las composiciones proporcionan buenas películas brillantes cuando se revisten sobre sustratos de acero y hojalda y se curan durante 20 minutos a 150°C o 180°C. Sin embargo, las películas curadas a 150°C muestran cierta absorción de humedad mientras que las películas curada a 180°C tienen una buena resistencia al agua.

En otros experimentos realizados con esta composición, se añade el catalizador C600 de ácido alquilbencenosulfónico a la composición de revestimiento en una cantidad de 0,5 y 1% basado en la solución final. Cuando los revestimientos se curan a 150°C, la presencia en el catalizador causa un aumento considerable de la dureza y una reducción en la absorción de humedad por la película, produciendo la mayor proporción de catalizador un efecto ligeramente superior.

EJEMPLO 15

Se repite el ejemplo 14 empleando 50 partes de metacrilato de metilo en lugar del metacrilato de butilo. Cuando la composición se aplica como un revestimiento y se cura, se obtienen películas brillantes que tienen una resistencia al agua similar a los productos del ejemplo 14 cuando se curan bajo las mismas condiciones. Sin embargo, las películas son más duras y menos flexibles que los productos del ejemplo 14.

EJEMPLO 16

Se repite el ejemplo 14 empleando 50 partes de metacrilato de 2-etilhexilo en lugar del metacrilato de butilo. Cuando la composición se aplica como un revestimiento y se cura, se obtienen películas brillantes que tienen una resistencia al agua similar a los productos del ejemplo 14 cuando se curan bajo las mismas condiciones. Sin embargo, las películas son más blandas y más flexibles que los productos del ejemplo 14.

EJEMPLO 17

Se prepara un polímero acrílico en la forma descrita en el

ejemplo 14. Se añade entonces tris(hidroximetil)metilamina en solución acuosa en una cantidad de 100% del equivalente de ácido carboxílico del polímero. Se requiere una cantidad de formaldehído del 65% de la teoría, basado en la mina, es decir 1,3 moles de formaldehído por mol de amina, para dar productos de similar viscosidad y calidad de emulsión a los obtenidos a partir de 60% de tris(hidroximetil)metilamina y 40% de formaldehído en el ejemplo 14. Si solamente se emplea 40% de formaldehído en combinación con 100% de tris(hidroximetil)metilamina, la solución permanece clara y la viscosidad es considerablemente mayor. Esta composición resulta más difícil de aplicar como un revestimiento, aunque las propiedades de la película curada final son similares en todos los casos.

EJEMPLO 18

Se prepara un polímero acrílico que tiene la misma composición y por el mismo procedimiento del ejemplo 12. Se añade 100% de la teoría de tris(hidroximetil)metilamina, basado en el equivalente carboxilo, y se separa el isopropanol como en el ejemplo 12. Se toman porciones de la solución y se tratan con solución de formaldehído y/o agente reticulante de melamina-formaldehído metilado "Cymel 301". Las muestras así obtenidas se diluyen con agua o bien se concentran in vacuo con el fin de producir una cifra de viscosidad en una gama medible. Los resultados se ofrecen a continuación. Las cifras de viscosidad son medidas en un viscosímetro Ferranti-Shirley a un esfuerzo cortante de 900 seg^{-1} a una temperatura de 25°C .

Ref:	% Formaldehido (sobre equi- valente amina)	% Cymel 301 (sobre to- tal sólido)	Contenido en sólidos (% p/p)	Viscosidad (Pa.s. a ₋₁ 900 seg ⁻¹)
A	nada	nada	29,5	3,6
B	60	nada	41,8	0,82
C	90	nada	40,9	0,102
D	nada	20	34,9	6,3
E	60	20	45,3	0,20
F	90	20	45,8	0,087

10 Cuando no se emplea formaldehido, las composiciones de re-
vestimiento son soluciones viscosas a concentraciones de aproximadamen-
te 30% de polímero conteniendo carboxilo en agua. Cuando se emplea 90%
de formaldehido (es decir, 1,8 moles por mol de amina), las composicio-
nes de revestimiento son emulsiones fluidas móviles a un 40% de políme-
ro conteniendo carboxilo en agua tanto si se utiliza o no agente reticu-
15 culante de amino-formaldehido. Cuando se usa 60% de formaldehido (1,2
moles por mol de amina), la composición de revestimiento, en ausencia
de agente reticulante, es de viscosidad media a 41,8% de sólidos y tie-
ne la apariencia de una dispersión coloidal opalescente. Cuando se in-
cluye 20% del agente reticulante amino-formaldehido, a este nivel de
20 formaldehido, la composición de revestimiento es una emulsión lechosa
de viscosidad considerablemente menor.

EJEMPLO 19

25 Se prepara un copolímero acrílico mediante el procedimiento
del ejemplo 13 a partir de 28 partes de acrilato de butilo, 46 partes
de metacrilato de 2-etilhexilo, 16,5 partes de acrilato de hidroxietilo
y 9,46 partes de ácido metacrílico. La solución se separa parcialmente
del isopropanol in vacuo y se añade, en solución acuosa, 30% de la can-
tidad teórica de tris(hidroximetil)metilamina (TMMA) basado en el equi-

5 valente carboxilo. Una muestra del producto, tras la adición de agua, to-
lera una dilución sustancial pero no pudo ser diluida con un exceso de
agua sin que se presentara cierta precipitación. Cuando la cantidad de
TMMA se aumenta a 35% de la teórica, pudo diluirse una muestra con un
gran exceso de agua para dar una solución casi clara, pero mostró una
ligera turbidez, conteniendo posiblemente material coloidal. Un incre-
mento adicional al 40% de tris(hidroximetil)metilamina, mejoró la clari-
dad de la solución diluida.

10 La solución conteniendo 40% de la teoría de TMMA se separó
del isopropanol in vacuo. A partir del producto, se preparan 3 muestras
conteniendo 40%, 60% y 100% de TMMA respectivamente, basado en el equi-
valente de ácido carboxílico de la resina, ajustándose todas ellas a un
contenido en sólidos de 27,3%. Las viscosidades fueron: a 40% TMMA -
0,115 Pa.s. a 900 seg^{-1} esfuerzo cortante; a 60 % TMMA - 0,616 Pa.s.;
15 y a 100 % TMMA - la solución era demasiado viscosa para ser medida.

EJEMPLO 20

20 56,5 partes de ácido benzoico, 122,1 partes de trimetilol-
propano, 109 partes de ácido isoftálico y 26 partes de xileno, se ca-
lientan con agitación en una atmósfera de nitrógeno bajo un condensador
de reflujo con cabeza de separación. (Dean & Stark). La temperatura se
deja subir desde 188°C inicialmente a 253°C después de 2 horas, por des-
tilación de parte del xileno; esta etapa, se ha separado la cantidad
teórica de agua (32 partes). La mezcla se enfria entonces a 170°C y se
añaden 41 partes de anhídrido trimelítico. Una veza disuelto el anhídri-
do trimelítico, la mezcla se mantiene durante 15 minutos a 170°C, se se-
para del recipiente y se deja solidificar sobre bandejas metálicas como
25 una resina fragil pálida. La valoración potenciométrica muestra un con-
tenido en ácido carboxílico de 1,15 meq/g de resina, es decir, un indi-
ce de acidez de 65.

30 Se agitan 47,7 partes de resina en polvo con 7 partes de

5 tris(hidroximetil)metilamina disuelta en 67 partes de agua, hasta que se disuelve. Las películas son coladas a partir de esta solución en la forma que se ha preparado y también después de añadir agente reticulante de melamina-formaldehido metilado Cymel 301 en una cantidad de 30% con respecto al peso de sólidos. Las películas se curan por calentamiento a 180°C durante 20 minutos. En ausencia de agente reticulante, las películas tienen una resistencia regularmente buena al agua y en presencia de Cymel 301 tienen una resistencia extremadamente buena.

EJEMPLO 21

10 Se preparan dos mezclas monómeras de alimentación que tienen las siguientes composiciones en partes:

	Alimentación 1	Alimentación 2
Acrilato de butilo	17,5	28,0
Metacrilato de butilo	28,75	48,1
15 Acido metacrílico	5,91	1,74
Acrilato de hidroxietilo	10,34	9,62
Azobisisobutironitrilo	1,88	2,63
Isopropanol	80	110

20 La alimentación 1 se polimeriza durante 1,5 horas a 85°C bajo nitrógeno. La alimentación 2 se añade entonces gradualmente en un periodo de 1 hora a 85°C, calentándose entonces la mezcla de reacción durante 2 horas más a 85°C. El contenido del matraz se enfría a 60°C y se añaden 5,37 partes de tris(hidroximetil)metilamina en 30 partes de agua, seguido por 3,42 partes del catalizador C600 de ácido alquilbencenosulfónico el cual se había neutralizado primeramente con 1,1 partes de tris(hidroximetil)metilamina en 12 partes de agua. Se añaden luego 31,2 partes de agente reticulante metilado de melamina-formaldehido Cymel 301, seguido por la adición gota a gota, con agitación, de 200 partes de agua. La dispersión opaca blanca así obtenida se separa sustancialmente del isopropanol por destilación en vacío, añadiéndose agua en la forma re-

25

30

querida para mantener la viscosidad. El producto es una emulsión que contiene polímero en la fase dispersa y en la fase disolución. Las películas coladas sobre sustratos de cristal, hojalata o acero y cocuradas durante 30 minutos a 150°C muestran buena resistencia al agua y disolventes orgánicos tal como 2-butoxi-etanol.

EJEMPLO 22

Se preparan dos mezclas monómeras de alimentación que tienen las siguientes composiciones en partes:

	Alimentación 1	Alimentación 2
10	Parte orgánica:	
	Metacrilato de estearilo	32,2 nada
	Metacrilato de butilo	nada 43,6
	Metacrilato de metilo	nada 18,1
	Acrilato de butilo	29,6 25,7
15	Acrilato de hidroximetilo	13,9 11,1
	Acido metacrílico	7,2 1,6
	Acido acrílico	1,2 nada
	Dodecilmercaptan	0,29 0,34
	Fase acuosa:	
20	Acido azocianovalérico	1,7 2,0
	Tris(hidroximetil)metilamina	12,1 nada
	Agua	135 nada

El iniciador de ácido azocianovalérico se disuelve en la fase acuosa en la alimentación 1 y se enlecha en los monómeros de la alimentación 2.

En 20% de la parte orgánica de la alimentación 1, se disuelven 0,5 partes de un agente dispersante no iónico (una mezcla de oleato de sorbitan y su derivado etoxilado, vendidos con las marcas registradas Span 80 y Tween 80, y que tiene un equilibrio hidrófilo/lipófilo de 12). Esta solución se mezcla entonces con 20% de la porción acuosa y se enul-

siona por agitación. La emulsión se transfiere a un reactor agitado y se polimeriza a 80°C bajo una atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos. El resto de la alimentación 1, orgánica y acuosa, se emulsiona entonces empleando la solución polímera anterior y se polimeriza durante 1 hora a 80°C. Se bombean entonces en esta emulsión 7,9 partes de formaldehido acuoso al 36,4% mezclado con 42 partes de agua y se deja reaccionar durante 5 minutos. La alimentación 2 se bombea entonces en un periodo de 25 minutos y se continua la polimerización durante 2 horas más. El producto es una emulsión cremosa, que se filtra facilmente a través de arena y que es completamente diluible con agua. El contenido total en sólidos es de 50,5%. La emulsión contiene solamente 0,25% del agente dispersante no iónico, basado en los sólidos de resina.

Las películas colada a partir de la emulsión sobre sustratos de cristal, hojalata o acero y cocuradas durante 20 minutos a 180°C, muestran una resistencia moderadamente buena al agua y 2-butoxi-etanol. Se obtienen resultados mejorados añadiendo agente reticulante metilado de melamina-formaldehido Cymel 301 en una cantidad de 20% basado en el total de sólidos, y catalizador C600 de ácido alquilbencenosulfónico (pre neutralizado con tris(hidroximetil)metilamina en la forma descrita en el ejemplo 21) en una cantidad de 1,7% basado en el total de sólidos, a la emulsión antes de la colada de las películas. El curado es entonces satisfactorio a 150°C y se mejoran la resistencia al agua y a los disolventes orgánicos tal como 2-butoxi-etanol.

EJEMPLO 23

Se preparan dos mezclas de alimentación monómera que tienen las siguientes composiciones en partes:

	Alimentación 1	Alimentación 2
Metacrilato de estearilo	23,0	nada
Metacrilato de butiloc	nada	49,0
Acrilato de butilo	21,1	43,2
Acrilato de hidroximetilo	9,9	19,8
5 Acido metacrílico	5,16	6,88
Acido acrílico	0,85	1,14
Azobisisobutironitrilo	1,50	3,00
Isopropanol	70	140

10 La alimentación 1 se bombea a un reactor encamisado a 85°C en un periodo de 20 minutos y se deja reaccionar durante 10 minutos más bajo una atmósfera de nitrógeno. La alimentación 2 se bombea entonces al reactor en un periodo de 40 minutos y se continua la polimerización durante 2 horas más. La mezcla se enfria a 70°C y se añaden 12,2 partes de tris(hidroximetil)metilamina en 50 partes de agua, seguido por 34,6 partes de agente reticulante metilado de melamina-formaldehido "Cymel 301" y 210 partes de agua. El isopropanol se separa in vacuo, añadiéndose 15 agua en la cantidad requerida para evitar una subida excesiva de la viscosidad. Una separado la mitad del isopropanol, se añaden 6,7 partes de formaldehido acuoso al 36,4% más 6,7 partes de agua y se continua la des 20 tilación del isopropanol. El producto final es una emulsión acuosa que contiene polímero en ambas fases continua y dispersa. El contenido total en sólidos es de 50,6%. Las películas son coladas a partir del producto sobre varios sustratos. Después de cocurar a 150°C durante 30 minutos, 25 las películas son claras y brillantes y muestran excelente resistencia al agua y disolventes orgánicos, tal como 2-butoxi-etanol.

EJEMPLO 24

Se prepara N,N-bis(2-hidroxi-etil)metacrilamida mediante la alcoholisis de metacrilato de metilo con dietanolamina en presencia de catalizador de metóxido sódico, siguiendo el procedimiento general de

Gast, Schneider y Cowen (J. Am. Oil Chem. Soc. 43 418 (1966)). El producto en bruto se separa de materiales volátiles in vacuo y se disuelve entonces en agua y se trata con una resina ácida fuerte intercambiadora de iones, vendida con la marca registrada Dowex X 50, para separar dietanolamina sin cambiar y cualquier subproducto básico. Después de separar el agua en un evaporador de vacío rotativo, se obtiene un ácido incoloro que, por análisis RMN, resulta ser el compuesto deseado en un estado de pureza satisfactorio.

Se prepara un copolímero a partir 5,60 partes de acrilato de butilo, 9,21 partes de metacrilato de 2-etilhexilo, 2,06 partes de ácido metacrílico y 3,13 partes de N,N-bis(2-hidroxietil)metacrilamida, polimerizados en 25 partes de isopropanol con 0,6 partes de azobis-isobutironitrilo a 80°C bajo nitrógeno durante 3 horas. A la solución se añaden 2,03 partes de tris(hidroximetil)metilamina en 30 partes de agua y el isopropanol se separa entonces parcialmente por separación en vacío. Las películas son coladas sobre placas de cristal, secadas y cochuradas durante 20 minutos a 180°C. Los revestimientos son claros, brillantes, duros y tienen excelente resistencia al agua.

EJEMPLO 25

Se prepara N-(1,1-dimetil-2-hidroxietil)metacrilamida por el método de Benneville, Luskin y Simma, J. Org. Chem. 23 1355 (1958). Se prepara una mezcla de alimentación que contiene 1,98 partes de N-(1,1-dimetil-2-hidroxietil)metacrilamida, 1,09 partes de ácido metacrílico, 4,82 partes de metacrilato de butilo, 0,32 partes de azobis-isobutironitrilo y 12 partes de isopropanol. Se polimeriza entonces por calentamiento a 80°C durante 3 horas y media bajo una atmósfera de nitrógeno.

A la solución polimera se añaden 1,08 partes de tris(hidroximetil)metilamina en 27 partes de agua y el isopropanol se destila en vacío. Se añade entonces el catalizador de ácido alquilbencenosulfónico C600 (preneutralizado con tris(hidroximetil)metilamina como se ha descri

to en el Ejemplo 21), al 3% sobre el total de sólidos, seguido por 1,13 partes de formaldehído acuoso al 36,4% diluido con 5 partes de agua. La adición del formaldehído convierte la solución acuosa clara en una emulsión. Las películas coladas a partir de esta emulsión son claras y brillantes y pudieron curarse por calentamiento a 180°C, durante 20 minutos.

EJEMPLO 26

Se prepara una mezcla de alimentación consistente en 5,45 partes de N-(1,1-dimetil-2-hidroxietil)metacrilamida, 5,18 partes de acrilato de butilo, 9,66 partes de metacrilato de butilo, 4,48 partes de ácido metacrílico, 1 parte de azobisisobutironitrilo y 35 partes de isopropanol. Se polimeriza entonces por calentamiento a 80°C bajo nitrógeno durante 3 horas. Se añade luego una solución de 2,10 partes de tris(hidroximetil)metilamina en 5 partes de agua, seguido por 30 partes de agua y la masa del isopropanol se separa por destilación en vacío. Las películas coladas a partir de esta solución son cochuradas a 150°C y también a 180°C durante 30 minutos; todas las películas son duras, brillantes y tienen buena resistencia al agua, teniendo ligeramente mejores propiedades las cochuradas a 180°C.

EJEMPLO 27

Se prepara una mezcla de alimentación consistente en 28 partes de acrilato de butilo, 40 partes de metacrilato de butilo, 15,5 partes de ácido metacrílico, 16,5 partes de N,N-bis-(2-hidroxietil)metacrilamida, 3 partes de azobis-isobutironitrilo y 120 partes de isopropanol. La mezcla se agita bajo reflujo en una atmósfera de nitrógeno durante 3 horas a 80°C. La solución polimera resultante se enfría y se añaden 7,15 partes de 2-amino-2-etilpropano-1,3-diol en 20 partes de agua, seguido por 140 partes de agua. La masa del isopropanol se separa entonces por destilación en vacío, añadiéndose agua en la cantidad requerida para controlar la viscosidad. Las películas son coladas a partir de la composición resultante sobre sustratos de cristal y metal, y se curan a 150°C

durante 30 minutos. Las películas curadas son duras y brillantes, tienen buenas propiedades mecánicas y son resistentes al agua y a los disolventes orgánicos, tal como 2-butoxi-etanol.

EJEMPLO 28

5 Se prepara una solución polimérica como se ha descrito en el ejemplo 27 y se añaden 8,48 partes de tris(hidroximetil)metilamina en 20 partes de agua, seguido por 140 partes de agua. El isopropanol se separa sustancialmente en su totalidad para dejar una solución acuosa clara. Las películas coladas a partir de esta solución y curadas a 180°C durante 10 20 minutos, son duras, brillantes y resistentes al agua.

EJEMPLO 29

Se prepara una solución de copolímero por reacción de la siguiente composición durante 3 horas a 80°C:

	Partes
15 Metacrilato de butilo	42
Acrilato de butilo	28
Acido metacrílico	12
N,N-bis(2-hidroxietil)metacrilamida	18
Azobis-isobutironitrilo	3
20 Isopropanol	150

Se añaden 15,2 partes de tris(hidroximetil)metilamina en 35 partes de agua, seguido por 250 partes de agua. El isopropanol se separa y la solución clara resultante, cuando se reviste sobre sustratos de cristal y de metal, y se cura a 150°C durante 30 minutos o a 180°C 25 durante 20 minutos, proporcionan películas claras, brillantes y resistentes al agua.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de modificaciones 30 de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

- REIVINDICACIONES -

5 1.- Procedimiento de obtención de una dispersión coloidal acuosa estable o emulsión de una resina sintética conteniendo grupos carboxilo libres, caracterizado porque comprende hacer reaccionar una solución o dispersión estable de la resina sintética conteniendo grupos carboxilo libres en agua, mantenida por una amina consistente en una carbinamina terciaria con al menos dos grupos hidroximetilo unidos al átomo de carbono que porta el grupo amina, con formaldehído.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad usada de formaldehído es de 0,5 a 1,7 moles por mol de carbinamina terciaria usada para mantener en solución a la resina sintética.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se efectúa en presencia de un condensado de amina-formaldehído como agente reticulante.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la carbinamina terciaria está presente en una cantidad de 0,3 a 1,1 moles por equivalente gramo de grupos carboxilo libres de la resina.

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina sintética se encuentra en una dispersión acuosa que contiene resina sintética tanto en la fase acuosa como en la fase dispersada.

25 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la resina sintética contiene de 0,7 a 2 miliequivalentes de grupos carboxilo libres por gramo.

30 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la resina sintética es un copolímero de ácido acrílico o metacrílico con uno o más comonomeros etilénicamente insaturados, al menos uno de los cuales contiene un grupo amida o un grupo hidroxilo.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el copolímero contiene unidades polimerizadas de un derivado N-beta-hidroxialquilo ó N,N-bis(beta-hidroxialquilo) de acrilamida o metacrilamida.

5

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la carbinamina terciaria es tris(hidroxiometil)metilamina, 2-amino-2-metilpropano-1,3-diol ó 2-amino-2-hidroximetilbutan-1-ol.

10

10.- Procedimiento de obtención de una dispersión coloidal acuosa estable o emulsión de una resina sintética conteniendo grupos carboxilo libres, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 36 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid, 13 JUL 1976
COURTAULDS LIMITED.

J. M. GOMEZ ACEBU Y POMBO
D. p. Firmador: J. Suarez Diaz

