



386917

PATENTE DE INVENCION

Le A 12 749-Sp.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>2.08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE RESINAS PULVERIZABLES.

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

La invención se refiere a un procedimiento de polimerización en masa de monómeros especiales a resinas de lacas pulverizables, de peso molecular relativamente bajo.

5. Ya es sabido que los monómeros orgánicos,



- tales como acrilatos, estireno, acetato de vinilo o cloruro de vinilo se pueden polimerizar en masa, pero se presentan sin embargo numerosas dificultades, especialmente al polimerizar en escala industrial. El calor de reacción de las reacciones, en la mayoría de los casos fuertemente exotérmicas, ha de ser evacuado, lo que, con grandes cantidades, solo se logra en forma imperfecta. Además, durante la polimerización, el polímero se ha de mantener en forma agitable para garantizar una transición de calor.
5. Con una evacuación térmica insuficiente existe el peligro de un aumento de la temperatura y, por lo tanto, el peligro de un desarrollo en forma explosiva de la polimerización. La polimerización en masa se efectúa en la mayoría de los casos en reactores en forma de tubo y el polímero se extrae como fusión o como granulado.
- 10.
- 15.

También se conoce el iniciar la polimerización de los monómeros a temperatura mas elevada en una reacción rápida hasta obtener un jarabe y terminar de polimerizar mas lentamente en bloques a temperatura mas baja.

20. En la polimerización en masa de cloruro de vinilo se produce primeramente, bajo altos esfuerzos de cizallamiento, un granulado esponjado con monómero, pero aún fluido, que entonces, en una segunda etapa, se termina de polimerizar. El calor de reacción se evacua aquí hirviendo al reflujo una parte determinada de monómero.
- 25.

También se conoce la polimerización en masa de monómeros orgánicos en husillos de reacción. Los husillos tienen la ventaja de un volumen de reacción pequeño y con ello de una buena transición de calor, de manera que aún se puede mezclar suficientemente fusiones de po-

30.



límero altamente viscosas. Esta clase de polimerización en masa entra especialmente en consideración para la obtención de polímeros de alto peso molecular, donde sin embargo es condición previa un desarrollo rápido de la polimerización.

5.

Para la preparación de adhesivos para lacas se necesitan resinas de polímero orgánico de peso molecular relativamente bajo de unos 500 a 10.000. Estos pesos moleculares bajos se necesitan para transformar las resinas en formas aptas para su aplicación y garantizar una buena aplicación.

10.

Para lograr pesos moleculares relativamente bajos se efectúan las polimerizaciones en presencia de transmisores de cadena. Como transmisores de cadena o interruptores de cadena se pueden emplear, por ejemplo, disolventes, tales como benceno, tolueno, xileno, compuestos que contienen grupos hidroxilo, éteres, ésteres, hidrocarburos, mercaptano, compuestos alílicos o alcanos halogenados.

15.

Los preparados de polimerización regulados necesitan, sin embargo, unos tiempos de polimerización relativamente largos, por lo que no entra en consideración la polimerización en masa en husillo. Al polimerizar en masa en recipientes grandes existe sin embargo el peligro de que, debido al continuo aumento de la viscosidad, sea cada vez peor la evacuación del calor, por lo tanto, aumente la temperatura y la polimerización con una concentración de iniciador elevada, asuma un desarrollo en forma de explosión.

25.

30.

Además del regulador se necesita una cantidad



relativamente alta de iniciadores, ésto es de aproximadamente un 0,5 a un 2,5 % en peso, referido a los monómeros, para obtener una reacción total.

5. Para la obtención de adhesivos, para procedimientos de lacado en forma de polvo, se necesitan resinas libres de disolvente, pulverizables, que no se aglutinen a temperaturas hasta 50° C. y que se pueden elaborar a un polvo fluido. De las resinas pulverulentas se exige además que, después de su aplicación, se fundan a temperaturas a partir de 80° C. a una película con superficie lisa. Tales propiedades las poseen, por ejemplo, las resinas de poliepóxido, que, sin embargo, en la mayoría de los casos tienen el inconveniente de tener poca estabilidad a las influencias atmosféricas y que tienen la tendencia a entizarse, mientras que los adhesivos a base de poliacrilatos son mucho más estables a las condiciones atmosféricas. Las lacas pulverulentas a base de acrilato serían por lo tanto muy ventajosas.
- 10.
- 15.

20. El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de resinas pulverizables con una zona de reblandecimiento de aproximadamente 75 a 110° C. y pesos moleculares medios de aproximadamente 500 a 10000, por copolimerización de monómeros acrílicos y ulteriores monómeros, en masa, a temperaturas superiores a 100° C. en presencia de formadores de radicales y, en caso dado, reguladores del peso molecular, caracterizado, porque se emplean
- 25.

30. (A) 10 - 90 % en peso como mínimo de un éster del ácido acrílico y/o metacrílico con 1 a 20 átomos de carbono en el componente alcohólico con



- (B) 0 a 50 % en peso como mínimo de un monómero copolimerizable, olefinicamente insaturado que contiene grupos hidroxilo,
5. (C) 0 a 40 % en peso como mínimo de un ácido carboxílico insaturado,
- (D) 0 a 40 % en peso de acril- y/o metacrilamida o bien como mínimo de un derivado N-sustituido de acril- y/o metacrilamida,
10. (E) 0 a 70 % en peso como mínimo de un monómero del grupo estireno, α -metil-estireno, acrilonitrilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, alquiléter de vinilo con 1 a 8 átomos de carbono en el resto alquilo, nitrilo de metacrilo, acetato de alilo, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, siendo la suma de los porcentos contenidos
15. igual a 100 y estando excluida la combinación única de los monómeros (A) y (E).

Objeto de la invención son también las resinas de laca especialmente compuestas. El procedimiento de la invención suministra una resina pulverizable que contiene

20. menos de un 5 % en peso de componentes volátiles, por lo general menos de un 2 a un 0,1 % en peso y que tampoco a temperatura ambiente se aglutina, es decir, que transformada en un polvo se mantiene fluido también a temperatura ambiente.

25. Según una variante preferente del procedimiento se puede realizar la polimerización en masa sin peligro alguno también en recipientes de reacción grandes, si la mezcla de monómeros, antes de la polimerización, se calienta a temperaturas elevadas, es decir, a temperaturas superiores a 100° C. preferentemente entre 130 y 150° C, se

30.



5. dosifica un iniciador orgánico que se descomponga en radicales por debajo de los 100° C. y se polimeriza hasta un rendimiento de un 70 % como mínimo, como máximo sin embargo de un 90 %. La polimerización hasta un rendimiento superior al 95 % se efectúa a continuación en una segunda etapa del procedimiento a temperaturas superiores a 130° C, preferentemente a temperaturas de 150 a 170° C. con ayuda de iniciadores que se descomponen a temperaturas de 100 a 170° C.

10. La polimerización se puede realizar tanto en forma continua como discontinua, Al trabajar en forma continua se dosifica el iniciador, que se descompone a temperaturas mas elevadas, en una segunda zona de reacción donde la temperatura es mas elevada, y en la que la reacción ya se ha realizado como mínimo en un 70 %.

15. Los iniciadores que se descomponen a temperaturas inferiores a 100° C. deberán tener a 100° C. un tiempo de descomposición de valor medio inferior a 10 minutos y los iniciadores se descomponen a 100, a 170° C. un tiempo de descomposición superior a 10 minutos.

20. El procedimiento según la presente invención permite mantener la polimerización continuamente bajo control y al mismo tiempo lograr un rendimiento casi completo con lo cual se evita una aglutinación de las resinas pulverizadas. Si se polimeriza solo con un iniciador de rápida descomposición entonces no se logran rendimientos completos, ya que la polimerización de las mezclas de monómeros arriba mencionadas, una vez alcanzado un rendimiento aproximadamente un 70 % se desarrolla solo en forma lenta. El iniciador dosificado ulteriormente se vuelve

25.

30.



- entonces muy rapidamente ineficaz en proporci3n con la velocidad de polimerizaci3n. Para lograr un rendimiento completo con la ayuda del iniciador de descomposici3n r3pida se necesita m3s de un 0,7 % de iniciador. M3s de un 0,7 % de un iniciador que se descomponga a temperaturas inferiores a 100° C. es sin embargo indeseable ya que mayores cantidades de productos de descomposici3n pueden reblandecer la resina. La resina se aglutina entonces. Si por el contrario se polimeriza con ayuda de un iniciador, que se descompone con temperaturas de 100 a 170° C. la polimerizaci3n puede tomar un desarrollo incontrolable. Debido a la lentitud de descomposici3n del iniciador se puede acumular en la mezcla de reacci3n grandes cantidades de iniciador sin consumir, que al aumentarse la temperatura repentinamente, debido a una evacuaci3n insuficiente del calor, se descomponen repentinamente y originan un desarrollo de la reacci3n en forma de explosi3n. Si los mon3meros ya est3n polimerizados en un 70 %, entonces, el pol3mero fundido sirve como diluyente y como transmisor de calor. La temperatura depende de la viscosidad de la fusi3n de laca y se encuentra en la primera etapa en 100 a 150° C. y en la segunda etapa en 130 a 170° C.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

A continuaci3n de la polimerizaci3n se pueden evacuar los componentes vol3tiles en vaci3o en forma continua o discontinua. La eliminaci3n de los componentes vol3tiles se puede efectuar tambi3n por evaporaci3n en peli-
cula delgada.

25.

Al primer grupo de iniciadores, que se emplean en la primera etapa y que se descomponen a temperaturas inferiores a 100° C. pertenecen los siguientes per3xidos

30.



de rápida descomposición:

5.

terc.-butilperpivalato, terc.-butilperisobutirato, terc.-butilperoctoato, peróxido benzofílico o bien peróxido monocloro- o diclorobenzofílico, peróxido laurofílico, hidroperoxido ciclohexanónico, percarbonatos tales como peroxidicarbonato diisopropílico, peroxidicarbonato ciclohexílico, peroxidicarbonato diisooctílico, peróxidos sulfonílicos tales como peróxido acetilciclohexilsulfonílico, peróxido acetilisopropilsulfonílico, también los compuestos nitrogenados, tales como el azodiisobutirodinitrilo.

10.

Al grupo de los iniciadores de lenta descomposición pertenecen, por ejemplo, peróxido diterc.-butílico, hidroperoxido terc.-butílico, peróxido cumílico, cetonperóxido metiletílico, perbenzoato terc.-butílico.

15.

Los iniciadores de los dos grupos se dosifican durante la polimerización cada vez en cantidades de un 0,5 a 0,7 % en peso, referido a la mezcla de monómero. En total se emplean por lo tanto un 1 a 1,4 % en peso de iniciadores. El iniciador que se descompone a temperaturas mas bajas se deberá dosificar durante toda la duración de la primera etapa de polimerización, mientras que el iniciador que se descompone a temperaturas mas elevadas se puede adicionar también en porciones.

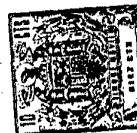
20.

Terminada la polimerización se pueden separar por destilación los monómeros residuales o bien los productos de descomposición del iniciador o del regulador de bajo punto de ebullición en corriente de nitrógeno o mediante colocación de un vacío.

25.

30.

La fusión de laca se puede enfriar en chapas de refrigeración a una resina gaseosa o seguir elaborando



directamente como fusión.

5. Como monómeros entran en consideración los compuestos insaturados empleados usualmente para la obtención de resinas acrílicas, siempre que éstos no se descompongan a la temperatura de polimerización o produzcan una reticulación. Los monómeros se pueden mezclar antes de la polimerización en las proporciones deseadas y después dosificar, o bien se puede dosificar uno u otro monómero durante la polimerización en diferentes cantidades y periodos de tiempo. La proporción de los monómeros durante la dosificación se puede por lo tanto variar en el transcurso de la polimerización.
- 10.

15. Esta técnica se emplea preferentemente cuando los monómeros polimerizan a diferentes velocidades. El monómero que polimeriza mas rápidamente se dosifica ulteriormente con retraso.

20. Al trabajar en forma continua se adiciona el monómero, que polimeriza más rápidamente, preferentemente en la segunda o tercera zona de reacción. Al emplear reactores tubulares se pueden alimentar adicionalmente los monómeros también por el extremo inferior del tubo reactor.

25. Como monómeros copolimerizables del grupos (A) se emplean ésteres alifáticos o cicloalifáticos del ácido acrílico o metacrílico con 1 a 20, preferentemente 1 a 8 átomos de carbono, en el componente alcohólico. Como ejemplos sean mencionados el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de n- o isopropilo, el acrilato de butilo, el acrilato de isoocilo, el acrilato de dodecilo,
30. el acrilato de octadecilo, el acrilato de ciclohexilo y



los correspondientes ésteres metacrílicos.

Los monómeros del grupo (A) se pueden emplear en cantidades de 10 a 90 % en peso, referido al monómero total.

5.

Monómeros del grupo (B) son los monómeros copolimerizables que contienen grupos hidroxilo, tales como los acrilatos, metacrilatos, maleinatos, fumaratos o itaconatos de hidroxialquilo con 2 a 8 átomos de carbono en el resto alquilo, preferentemente con 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo. Como ejemplos sean mencionados: el acrilato de hidroxietilo, los acrilatos de hidropropilo, los acrilatos de hidroxibutilo y los correspondientes metacrilatos.

10.

15.

Al grupo (B) pertenecen además los éteres alílicos o vinílicos de alcoholes polivalentes con 2 a 12 átomos de carbono. Por ejemplo sean mencionados los alcoholes siguientes: Glicol, glicerina, trimetilolpropano, eritrita, pentaeritrita, etc. Los éteres alílicos o vinílicos son además, como mínimo, un grupo hidroxilo libre, tal como el trimetilolpropano-monoviniléter o glicerinmonoviniléter.

20.

25.

Los monómeros del grupo (B) se pueden emplear en cantidades de 0 a 50 % en peso referido al monómero total. Preferentemente se emplean los ésteres hidroxialquílicos del ácido acrílico y metacrílico con 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo.

30.

Por monómeros del grupo (C) se entienden los ácidos carboxílicos α, β -monoolefínicamente insaturados con 3 a 5 átomos de carbono. Estos se emplean en cantidades de 0 a 40 % en peso, referido al monómero total. Sean



mencionados: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido cro-
tónico, ácido maléico, ácido fumárico o ácido itacónico, pre-
ferentemente el ácido acrílico y metacrílico.

5. Como monómeros del grupo (D) se emplean amidas del ácido acrílico o bien metacrílico, o bien derivados N-sustituídos, tales como las N-alquilacril- o bien -meta-
crilamidas con 1 a 8 átomos de carbono en el resto alquí-
lico, el N-metilol o bien N-metiloléter de la amida del
10. ácido acrílico y metacrílico, las bases de Mannich de la amida del ácido acrílico y metacrílico o la diacetona-
amida o bien diacetona metacrilamida. Derivados de la amida del ácido acrílico o metacrílico se emplean siempre que no
produzcan una reticulación durante la copolimerización. Los monómeros del grupo (D) se emplean en cantidades de
15. 0 a 40 % en peso, referido al monómero total.

Preferentemente se emplean la amida del ácido acrílico y metacrílico.

20. Monómeros del grupo (E) son el estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, acetato de vinilo, propiona-
to de vinilo vinilalquiléter con 1 a 8 átomos de carbono en el resto alquilo, metacrilo, nitrilo, acetato de alilo,
cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, que se emplean en cantidades de 0 a 70 % en peso, referido al monómero
total.

25. Preferentemente se emplean el estireno y el α -metilestireno.

30. Los monómeros de los grupos (A) - (E) se pueden emplear en cualquier combinación arbitraria siempre que esté como mínimo presente un monómero del grupo (A). Que-
da solamente excluida la combinación de dos del monómero



del grupo (A) + monómero del grupo (E). El porcentaje de los contenidos de las combinaciones de monómeros ascienden siempre a un 100 % en peso.

5. Los aditivos reductores del peso molecular se pueden adicionar en un 0,1 a 3 % en peso referido a la mezcla de monómeros. Tales reguladores son, por ejemplo, el n- o terc.-dodecilmercaptano, ciclohexeno, tetracloruro de carbono. Una ventaja esencial de la polimerización en masa, en comparación con una polimerización en solución, se encuentra también en el mejor aprovechamiento del espacio de los recipientes de polimerización, Los rendimientos por tiempo/espacio son, en comparación con los rendimientos de espacio/tiempo de una polimerización en solución, en 3 a 10 veces superiores. Una ventaja ulterior de la polimerización en masa es que las resinas se pueden disolver directamente en disolventes arbitrarios, siempre que estos representen un disolvente para la resina. Para la polimerización en solución se eliminan sin embargo algunos disolventes debido a su propiedad de influenciar el peso molecular o la insolubilidad para determinados monómeros. Así es, por ejemplo, la acetona un mal disolvente para la polimerización en solución ya que la acetona es un fuerte regulador y, debido a la elevada presión de vapor, a presión normal no permite temperaturas de polimerización superiores a los 60°. Las resinas acrílicas en masa se pueden, por el contrario, preparar a temperatura mas elevada con el peso molecular deseado y a continuación disolver en acetona. La acrilamida es, por ejemplo, insoluble en tolueno o xileno y por lo tanto no se puede polimerizar en soluciones puras de tolueno o xileno. Los co-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. polímeros que contienen acrilamida se disuelven por el contrario en estos disolventes. Se pueden, por lo tanto, preparar soluciones claras de laca de tolueno o de xileno de resinas que contienen acrilamida. Para muchas finalidades de aplicación, tal como por ejemplo, para la obtención de lacas pulverulentas, se emplean directamente las resinas acrílicas libres de disolventes.

10. Las resinas pulverizables obtenidas según el procedimiento de la presente invención se pueden reaccionar o mezclar con un componente reactivo. La reacción se puede efectuar, mediante simple mezcla a temperatura ambiente en estado pulverulento, mediante gasificación en lecho fluido, así como también en la fusión en un amasador sobre cilindros o husillo mezcladores. Las fusiones son a continuación enfriadas, granuladas o molturadas. Los componentes reactivos sirven para la ulterior reticulación en el procedimiento de lacado con polvos. Los componentes reactivos son aquellos compuestos que reaccionan con los grupos OH, grupos amida o grupos ácido carboxílico de las resinas, tales como, por ejemplo, los isocianatos, los compuestos N-metilólicos, el ácido policarboxílico o los anhídridos carboxílicos, los poliepóxidos, los isocianatos bloqueados.

25. Los copolímeros de la presente invención se pueden transformar fácilmente, sin que se aglutinen, en tamaños de gránulo de unos 4 a 300 μ y emplear entonces para recubrir los materiales mas diversos, según las más diferentes técnicas del procedimiento de inmersión o de bien de recubrimiento por pulverización, así como según el procedimiento de sinterización por fluidificado, o bien

30.



pulverización flameado o según el procedimiento de recubrimiento electroestático.

5. Los revestimientos sirven en primer lugar como protección contra la corrosión o bien como protección contra desgaste mecánico para objetos de metal, tales como, por ejemplo, de acero, fundición de acero, cobre, latón, bronce, fundición roja, aluminio o sus aleaciones, pero también de porcelana, cerámica, material sintético y clases de maderas arbitrarias. Se pueden emplear además como
10. revestimientos de aislamiento eléctrico en la electrotécnica, por ejemplo, para lámparas, interruptores, piezas de motores y otros. Según el procedimiento de sinterización en lecho fluido se pueden recubrir, por ejemplo, aparatos domésticos, emparrillados de refrigeradores, percheros, porta-toallas, instalaciones de tiendas, puestos de venta, objetos de decoración, cestas de servicios y para
15. botellas, tubos y otros. Según el procedimiento de pulverización flameado y según el procedimiento de recubrimiento por polvos electroestáticos se recubren convenientemente superficies mayores de los materiales arriba mencionados. Se emplean, por ejemplo, para el recubrimiento exterior e interior de tubos, depósitos y otros.

Los porcentajes se refieren al peso; siempre que no se indique otra cosa.

25. Ejemplo 1

30. En una caldera provista de agitador de 40 l se hacen refluir bajo nitrógeno 8 kg de una mezcla de monómeros compuesta de 50 partes en peso de estireno, 30 partes en peso de acrilato de butilo, 20 partes en peso de metacrilato de hidroxipropilo y 1 parte en peso de



5. terc.-dodecilmercaptano y 0,005 partes en peso de hidroquinona. Se ajusta una temperatura de 130 a 140° C. Una mezcla enfriada de 15 g. de terc.-butilperpivalato en una fracción de bencina (p.eb. 760 70 - 130° C) y 640 g. de la mezcla de monómeros se dosifica en el plazo de 1 hora a la mezcla de monómeros preparada y simultáneamente se polimeriza. El material sólido asciende ahora a un 80 % (determinado por evaporación de una muestra a 250° C. y 30 minutos). Si el desarrollo de la reacción es demasiado violento es suficiente parar la dosificación del iniciador.

10. La polimerización termina en pocos segundos. En la solución se introducen a 140 a 145° C. en el plazo de 3 horas una mezcla de 16 kg de mezcla de monómero y 160 g. de terc.-butilperpivalato (los componentes se mezclan poco antes de la dosificación en un recipiente enfriado con salmuera), a continuación de la reacción se calienta a 160° C. y en el plazo de otra hora se gotean 180 g. dede peróxido de di-terc.-butílico y 180 g. de mezcla de monómero. Los componentes volátiles (productos de descomposición del catalizador, impurezas del monómero), se separan por destilación y la temperatura se mantiene a continuación durante 2 horas a 170° C. Después se desgasifica brevemente en vacío. Se extrae la solución. La laca posee un punto de fusión de 80° C. y se puede pulverizar sin que se aglutine. El peso molecular asciende a unos 5600, medido osmométricamente.

Ejemplo 2

30. El sistema de aparatos de ensayo se compone de tres reactores de cristal tubulares revestido con 1,65



- litros de capacidad. Se agita con un agitador espiral, El primer reactor se calienta con un termostato de aceite cuyo termómetro de contacto dotado de emisoras de impulso se sumerge en la fusión de laca. El termostato posee un arrollamiento refrigerador a través del cual se sopla constantemente aire. Los otros dos reactores se calientan asimismo con aceite pero la temperatura del aceite del termostato se regula desde el exterior. En el primer recipiente se dosifican en forma continua por hora 1,65 kg de mezcla de monómero del ejemplo 1 con 0,7 partes en peso de terc.-butilperpivalato. El termómetro de contacto se encuentra en 140° C. Se regula una temperatura interior de 140 - 145° C. con una temperatura de aceite de 90 a 100° C. La fusión de laca pasa al segundo recipiente y se mantiene a 150° C. de temperatura interior. Aquí se dosifican continuamente 0,7 % de terc.-butilperóxido y la fusión se termina de polimerizar en el tercer recipiente a 160° C. Los componentes volátiles se extraen insuflando una corriente de nitrógeno. La laca se deja fluir sobre chapas. Con este sistema de aparato se pueden obtener hasta 2,6 kg de laca/hora.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Ejemplo 3

Se repite el ejemplo 1, pero se emplea una mezcla de monómeros compuestos de 40 partes en peso de estireno, 10 partes en peso de acrilato de metilo, 20 partes en peso de metacrilato de hidroxipropilo, 30 partes en peso de acrilato de butilo, 1,3 partes en peso de terc.-dodecilmercaptano y 0,005 partes en peso de hidroquinona.

25.

La realización de la polimerización se efectúa como se ha descrito en el ejemplo 1. La fusión de laca

30.



5. tiene una proporción en material sólido de un 100 % (determinado por evaporación de una muestra de 10 g. a 250° C y 30 minutos). El punto de reblandecimiento está en 80° C y el peso molecular promedio asciende a unos 6000, medido osmométricamente.

Ejemplo 4

10. En las condiciones del ejemplo 1 se polimeriza una mezcla de monómero compuesta de 50 partes en peso de estireno, 10 partes en peso de ácido acrílico y 40 partes en peso de acrilato de butilo y 2 partes en peso de terc.-dodecilmercaptano. El punto de reblandecimiento de la fusión de laca frágil, se encuentra en los 85° C, la proporción en material sólido en un 99 % en peso. Peso molecular promedio aproximadamente 3000, medido osmométricamente.

15. Ejemplo 5

20. En las condiciones del ejemplo 1 se polimeriza una mezcla compuesta de 25 partes en peso de estireno, 5 partes en peso de acrilamida, 6 partes en peso de ácido acrílico, 10 partes de metacrilato de oxipropilo, 54 partes en peso de etilhexilacrilato y 2 partes en peso de terc.-dodecilmercaptano. La fusión de laca solidifica a una resina pulverizable, que no aglutina, con un contenido en materia sólida de un 99,5 % en peso con un punto de reblandecimiento de 97° C. Peso molecular medio, aproximadamente 9000, medido osmométricamente.

25. Las resinas del ejemplo 1 a 5 se pueden disolver en todos los disolventes usuales tales como xileno, tolueno, benceno, metiletilcetona, acetato de butilo, glicolacetato de etilo.



Ejemplo 6

5. Se preparan en un matraz, bajo nitrógeno provisto de agitador en espiral, 600 g. de metacrilato de metilo, 100 g. de metacrilato de butilo y 300 g. de monoacrilato de butanodiol. Se calienta a 140° C y, en el plazo de 3 horas se gotean 7 g. de terc.-butilperpivalato. La temperatura aumenta a 170° C. A continuación se introducen y agitan en 1 hora 7 g. de peróxido de di-terc.-butílico y simultaneamente se calienta a 200° C. La fusión se vierte sobre artesas y tiene un punto de reblandecimiento de 105° C y un índice OH de 110.

Ejemplo 7

15. Como en el ejemplo 6 se polimeriza una mezcla de 300 g. de trimetilolpropanmonoaliléter, 600 g. de estireno y 100 g. de acrilato de isooctilo con 7 g. de terc.-butilperoctoato a 150° C. A continuación se introducen y agitan 7 g. de hidroperóxido de terc.-butilo y se mantiene durante 2 horas a 170°. Poniendo vacío, 1 Torr, se separan por destilación los componentes volátiles hasta 200° C de temperatura del baño y se vierte sobre chapas. La fusión solidificada, pulverizable tiene un índice OH de 150.

NOTA

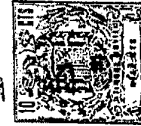
25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 31 de diciembre de 1969, bajo el número P 19 65 740.0; acogién-

30.



- dose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE RESINAS PULVERIZABLES; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1.- Procedimiento para la obtención de resinas pulverizables, con un intervalo de reblandecimiento comprendido entre 75 y 110° C aproximadamente y pesos moleculares medios de aproximadamente 500 a 10000, caracterizado porque se copolimeriza en masa a temperaturas superiores a 100° C, en presencia de formadores de radicales y en caso dado reguladores del peso molecular,
10. (A) de 10 a 90 % en peso como mínimo de un éster del ácido acrílico y/o metacrílico con 1 a 20 átomos de carbono en el componente alcohólico con
15. (B) de 0 a 50 % en peso como mínimo de un monómero copolimerizable, olefínicamente insaturado que contiene grupos hidroxilo,
20. (C) de 0 a 40 % en peso como mínimo de un ácido carboxílico insaturado,
- (D) de 0 a 40 % en peso de acril- y/o metacrilamida o bien como mínimo de un derivado N-sustituido de acril- y/o metacrilamida, y
25. (E) de 0 a 70 % en peso como mínimo de un monómero del grupo estireno, α -metil-estireno, acrilonitrilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, alquiléter de vinilo, con 1 a 8 átomos de carbono en el resto alquilo, metacrililo, nitrilo, acetato de alilo, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, siendo la suma de los porcentos conteni-
- 30.

pey



dos igual a 100 y estando excluida la combinación única de los monómeros (A) y (E).

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en una primera etapa se polimeriza a temperaturas de 100 a 150° C, con ayuda de un iniciador que se descompone en radicales a menos de 100° C, hasta una reacción de un 70 % como mínimo, pero un 90 % como máximo, y en una segunda etapa, entre 140 y 170° C, con ayuda de un iniciador que se descompone a temperaturas entre 100 y 170° C, hasta un rendimiento de un 95 % como mínimo.

10. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la polimerización se efectúa en forma continua como mínimo en dos zonas de temperaturas diferentes.

15. 4.- Procedimiento para la obtención de resinas pulverizables, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 9 MAYO 1973

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MORA
p. p. Firmado: L. Goeta Fernández

