

404693

9 S



P.- 51.474

Docket No. d-5086

Int. Cl.: C08F

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C

CLASE _____

SUBCLASE _____

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de CELANESE COATINGS COMPANY

entidad norteamericana

con domicilio en Federal Land Bank Building, 224 East Broadway,
Louisville, Kentucky, Estados Unidos de América.
ca.

por: "UN PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION"

(Clase Internacional C08f)

2.9.72

- 1 -

404693



Fundamento del invento

5 El campo de la técnica al que pertenece este invento es el de procedimientos para la polimerización de compuestos etilénicamente insaturados, particularmente procedimientos de polimerización que implican la utilización de mercaptanos.

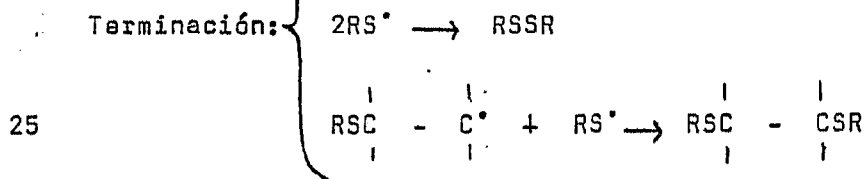
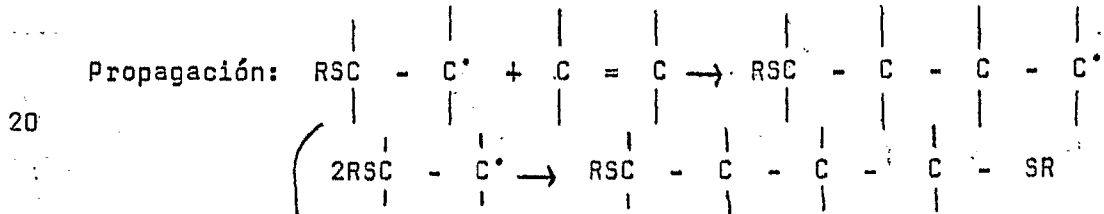
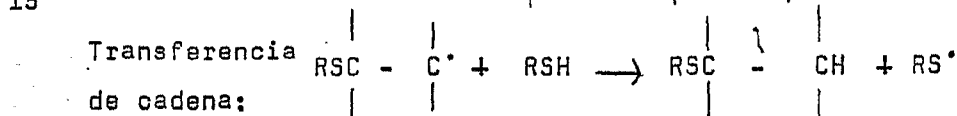
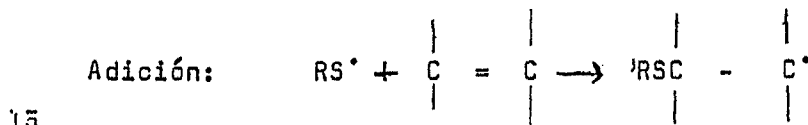
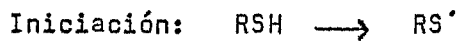
10 Los mercaptanos son agentes activadores y de transferencia de cadena bien conocidos para la polimerización de compuestos etilénicamente insaturados. Tal como se describe en "Vinyl and Related Polymers" (Polímeros vinílicos y afines), de C.E. Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc. Nueva York (1952) en las páginas 98 - 100, la utilización de un regulador del tipo de mercaptano en la preparación de cauchos sintéticos GR-S daba como resultado cauchos que tenían mayor grado de blandura y plasticidad que el caucho Buna S alemán. En la polimerización en emulsión acuosa de butadieno y estireno, se utilizaban mercaptanos, tales como lauril-mercaptano, en cantidades desde aproximadamente 0,1 a 3,0 % en peso basado en el peso de los monómeros. En el curso de la copolimerización, el lauril-mercaptano se consumía gradualmente por combinación con el polímero. Se ha encontrado que el
25 caucho sintético GR-S contiene aproximadamente un

404693



átomo de azufre por macromolécula.

La reacción de adición por radicales de mercaptanos a compuestos insaturados de carbono [Organic Reactions] (Reacciones orgánicas) Volumen 13, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York (1963), páginas 164-190 es iniciada por los iniciadores de radicales libres usuales, tales como oxígeno, peróxidos, azonitrilos y radiación ultravioleta. Se considera generalmente que la reacción se desarrolla por un mecanismo en cadena de etapas múltiples:



404693



La generación de RS^{\cdot} a partir del mercap-
tano se logra mediante la descomposición de un peró-
xido, un azonitrilo u otra especie generadora de radi-
cales en la mezcla de reacción, por irradiación del tiol
5 con rayor X, rayos gamma o rayos beta, o por fotólisis
directa con radiación ultravioleta. Cuando la reacción
de adición de mercaptanos a olefinas se lleva a cabo
con oxígeno suministrado a la mezcla de reacción, el
oxígeno participa en la reacción y el producto inicial
10 es un beta-hidroperoxi-sulfuro. El hidroperóxido se
transpone usualmente en la mezcla de reacción para
formar el beta-hidroxi-sulfóxido isómero que es el
producto principal aislado.

La memoria de patente de los Estados Uni-
15 dos 2.199.799 describe la reacción de tiofenoles y
ésteres acrílicos en cantidades equimolares para pro-
ducir aril-tioéteres de dímeros de isobutiratos de
alcoholo y ésteres acrílicos sustituidos por alcoholo.
Esta reacción se conduce bajo luz intensa durante
20 un periodo de alrededor de una semana.

La memoria de patente de los Estados Uni-
dos 2.396.997 describe la preparación de polímeros
lineales de alto peso molecular de compuestos orgáni-
cos insaturados utilizando catalizadores de polimeri-
25 zación convencionales y mercaptanos en calidad de mo-



404693

dificadores.

La patente de los Estados Unidos 2.888.442 describe la preparación de polímeros y copolímeros de butadieno libres de gel que oscilan entre líquidos y materiales que se asemejan al tipo de la goma en cuanto a la textura utilizando grandes cantidades de mercaptanos en calidad de modificadores. Estos polímeros se preparan mediante polimerización en emulsión utilizando catalizadores de polimerización convencionales.

En la patente de los Estados Unidos 3.028.367 se preparan copolímeros de acrilatos de hidroxialcoholo de bajo peso molecular calentando conjuntamente en solución en un disolvente apropiado una mezcla de uno o más acrilatos de hidroxialcoholo y uno o más acrilatos de alcoholo en presencia de un agente liberador de radicales libres en calidad de catalizador y un mercaptano orgánico que sirve como un regulador del peso molecular.

Este invento se refiere a un procedimiento para preparar homopolímeros y copolímeros de compuestos monómeros etilénicamente insaturados. En un aspecto, el invento se refiere a un procedimiento para preparar polímeros de bajo peso molecular. En otro aspecto el invento se refiere a un procedimiento

404693



de polimerización en masa utilizando mercaptanos como los únicos activadores, en presencia de oxígeno o de aire.

5 Para llevar a cabo el procedimiento de este invento los monómeros etilénicamente insaturados polimerizables son puestos en contacto con un mercaptano en presencia de oxígeno a una temperatura de alrededor de 20 °C a aproximadamente 200 °C. durante un tiempo suficiente para obtener una conversión sustancialmente completa de los monómeros en polímeros, a saber una conversión de al menos aproximadamente 80 %. La reacción se conduce preferiblemente como una polimerización en masa, es decir se lleva a cabo en ausencia de disolvente, no utilizando ningún catalizador de polimerización excepto el mercaptano y el oxígeno. Para llevar a cabo el procedimiento de este invento se pueden producir a deseo productos con peso molecular desde bajo hasta medio. El calor de reacción es controlado con facilidad de manera que no se necesitan medios complicados para conducir reacciones exotérmicas. Dado que la reacción se conduce en ausencia de disolventes, los polímeros pueden ser utilizados en aplicaciones de 100 % de sólidos con un mínimo de operaciones de separación.

10

15

20

25

404693



Ejemplos de monómeros de la clase 1 incluyen los ácidos acrílico, metacrílico, etacrílico y crotonico, ésteres en los que el grupo éster contiene de 1 a 18 átomos de carbono, amidas alcohilamidas y alcoxialcoholamidas, en las que el grupo alcohol contiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono y el grupo alcoxi contiene de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono.

Ejemplos específicos de monómeros de la clase 1 son acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de dodecilo, acrilato de octadecilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, etacrilato de etilo, etacrilato de octilo, crotonato de metilo, crotonato de heptilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de bencilo, acrilato de isobornilo y metacrilato de fenilo.

También están incluidos como monómeros de éster útiles los ésteres hidroxialcohólicos de los ácidos acrílico, metacrílico, etacrílico o crotonico en donde el grupo hidroxialcoholo contiene de 2 a 10 átomos de carbono y es, preferiblemente, un grupo beta-hidroxialcoholo. Ejemplos de monómeros de ésteres hidroxialcohólicos son acrilato de beta-hidroxietilo,

404693



metacrilato de beta-hidroxietilo, crotonato de beta-
-hidroxietilo, etacrilato de beta-hidroxietilo, acrilato de beta-hidroxipropilo, metacrilato de beta-hidroxipropilo, metacrilato de gamma-hidroxipropilo,
5 acrilato de beta-hidroxi**but**ilo, metacrilato de gamma-
-hidroxibutilo, crotonato de delta-hidroxibutilo, acrilato de beta-hidroxioctilo y metacrilato de beta-hidroxidecilo.

También están incluidos como monómeros
útiles de la clase 1 ácidos dicarboxílicos alfa,
10 beta-etilénicamente insaturados y sus anhídridos,
tales como ácido maleíco, anhídrido maleíco, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido mesacónico. También están incluidos los monoésteres y diésteres de estos ácidos con alcoholes que contienen de 1
15 a 18 átomos de carbono así como los ésteres monohidroxialcohólicos y dihidroxialcohólicos en los que el grupo alcohilo contiene de 2 a 10 átomos de carbono.

Otros monómeros de la clase 1 son acrilamida,
20 amida, metacrilamida, crotonamida, metilolacrilamida, metoximetilacrilamida, butoximetilacrilamida, 2-etilhexoximetil-metacrilamida y similares.

Monómeros homopolimerizables y/o copolimerizables en la clase 2, son acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo, nitrilo crotonico,
25

404693



etc.

Monómeros polimerizables de la clase 3 incluyen estireno, viniltolueno, vinilnaftaleno, cloroestireno, bromoestirenos y similares.

5 Los mercaptanos útiles en este invento son mercaptanos orgánicos que contienen al menos un grupo -SH o tiol y que están clasificados como mercaptanos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Los mercaptanos útiles tienen de 1 hasta aproximadamente 4 grupos tiol por molécula y contienen de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono por grupo tiol, preferiblemente 2 a 8 átomos de carbono. Es-
10 tos mercaptanos orgánicos pueden contener otros sustituyentes además de grupos hidrocarbonados, in-
15 cluyendo tales sustituyentes grupos de ácido carbo- xílico, grupos hidroxilo, grupos éter, grupos éster, grupos sulfuro, grupos amino y grupos amido. Ejem-
20 plos de mercaptanos útiles incluyen metilmercapta- no, etilmercaptano, butilmercaptano, octilmercapta-
no, laurilmercaptano, mercaptoetanol, mercaptopropa-
nol, mercaptobutanol, ácido mercaptoacético, ácido
mercaptopropiónico, ácido tiomálico, bencilmercapta-
no, fenilmercaptano, ciclohexilmercaptano, 1-tiogli-
cerina, 2,2'-dimercaptodietiléter, 2,2'-dimercapto-
25 dipropiléter, 2,2'-dimercaptodiisopropiléter, 3,3'-di

404693



mercaptodipropiléter, 2,2'-dimercaptodietilsulfuro, 3,3'-dimercaptodipropilsulfuro, 1,11-dimercapto-
-3,9-dioxa-6-tiaundecano, bis(beta-mercaptoetoxi)me
tano, bis(beta-mercaptoetiltio)metano, etanoditio-
5 -1,2-propanoditiol-1,2; butanoditiol-1,4, 3,4-di-
mercaptobutanol-1, tri(3-mercaptopropionato) de tri-
metiloletano, tetra(3-mercaptopropionato) de pentaeritrita, tritioglicolato de trimetilólpropano y tetratioglicolato de pentaeritrita.

10 El procedimiento de este invento, es decir la homopolimerización o polimerización de monómeros etilénicamente insaturados con mercaptanos se conduce en presencia de oxígeno o de aire. Es bien sabido que el oxígeno ejerce un efecto inhibitor sobre
15 la polimerización por radicales libres de monómeros, particularmente ésteres acrílicos ("Vinyl and Related Polymers", Ibid.) y que la presencia de oxígeno, incluso la pequeña cantidad disuelta en los monómeros, da como resultado una inhibición suficiente para re-
20 querir un periodo de inducción antes de que se desarrolle la polimerización. Sin embargo, en el procedimiento de este invento el oxígeno no es inhibitor, sino que en realidad ejerce un efecto acelerador. En ausencia de otros manantiales de energía, tales como
25 radiación de ultravioletas o radiación de rayos X ó

404693



peróxidos, el oxígeno es esencial para la generación de radicales libres, el RS^{\cdot} , a partir del mercaptano, RSH . Aunque la presencia de aire o de oxígeno disuelto en los monómeros es suficiente para iniciar y acelerar la reacción de polimerización, se prefiere al menos proteger los reactivos con oxígeno o aire, pero preferiblemente hacer borbotear aire a través de los reactivos en el curso de la reacción. El caudal de aire puede variar dentro de amplios límites, siempre que haya un flujo suficiente para mantener una corriente de burbujas de aire en contacto con los reactivos. Los caudales de aire han variado entre aproximadamente 1 y aproximadamente 100 centímetros cúbicos por minuto basado en una magnitud de carga de 500 gramos de monómero, siendo un caudal de aire preferido para esta magnitud de carga uno de aproximadamente 15 a 35 centímetros cúbicos por minuto. Con magnitudes de carga mayores, se puede utilizar un caudal de aire menor, por ejemplo 28 litros por hora por cargas de 45 a 68 kilogramos. El aire es introducido en el reactor al comienzo de la reacción y se continúa la introducción durante al menos una hora hasta el final de la reacción.

La reacción se lleva a cabo a la temperatura ambiente hasta aproximadamente 200 $^{\circ}C$. y pre



404693

feriblemente desde 80 °C. a 150 °C., bajo presiones atmosféricas, aunque si se desea o se necesita pueden utilizarse presiones inferiores a la atmosférica o superiores a la atmosférica. El tiempo requerido para conducir el proceso dependerá, desde luego, del tipo de monómeros que se polimerizan, del tipo de mercaptano, de la cantidad de mercaptano, de la temperatura de la reacción y del grado de reacción deseado, es decir de la conversión de monómeros en polímeros. Generalmente, es deseable llevar a cabo la reacción hasta una conversión de al menos 80 %. El tiempo realmente requerido variará entre aproximadamente 2 y aproximadamente 20 horas.

Se ha encontrado que los ácidos carboxílicos son aceleradores distinguidos para las polimerizaciones iniciadas por mercaptanos. Por ejemplo, una mezcla de monómeros de acrilato de etilo y mercaptoetanol (100 gramos) en la cual no está excluido el aire desprenderá calor a 25 °C. en presencia de cantidades catalíticas de ácidos carboxílicos a 80 - 100 °C. En ausencia de ácidos carboxílicos, la mezcla jamás desprende calor a 25 °C., aunque se desarrolla una lenta polimerización. Los ácidos carboxílicos pueden ser introducidos en el sistema de polimerización en calidad de comonómeros, por

404693



ejemplo el ácido acrílico, como catalizadores, por ejemplo ácido mercaptopropiónico, o en calidad de ácidos carboxílicos saturados libres de azufre, por ejemplo ácido acético.

5 La cantidad de mercaptano que puede utilizarse en el procedimiento de este invento varía dependiendo de los monómeros en polimerización, de la temperatura a la que se conduce la reacción, del grado de conversión deseado, del tipo de mercap-
10 tano que se está utilizando y del tipo de producto que se desea. Generalmente, en este invento se utilizan alrededor de 0,01 hasta alrededor de 0,3 equivalentes de mercaptano por cada mol de monómero poli-
15 merizable. Se obtienen productos preferidos cuando se utilizan 0,05 a 0,25 equivalentes de mercaptano con cada mol de monómero polimerizable. El equivalen-
20 te, tal como se utiliza aquí, es determinado dividiendo el peso molecular de la molécula de mercaptano por el número de grupos mercapto en la molécula. Las cantidades útiles de mercaptanos, expresadas sobre una base ponderal, variarán entre aproximadamente 1 parte y aproximadamente 25 partes de mercaptano por 100 partes en peso de monómeros a polimerizar. Cuando se
25 aumenta la cantidad de mercaptano disminuye la viscosidad del polímero resultante. Por ejemplo, 100 par-

404693



tes de acrilato de etilo fueron polimerizadas a 80
 2C. utilizando 1,0, 3,0, 5,0 y 10,0 partes de mer-
 captostanol. Con fines comparativos, se condujo una
 polimerización utilizando 1,0 partes de peróxido de
 5 benzoflo. Las viscosidades de las resinas resultantes
 están tabuladas seguidamente:

	Partes de mercaptano	Viscosidad con 100 % de sólidos	Viscosidad con 60 % de sólidos en xileno
10	1.0	Escasamente fluida	G-H
	3.0	Z ₆	A ₁
	5.0	Z ₅ -Z ₆	A ₃
15	10.0	X-Y	A ₅
	1.0 Bz ₂ O ₂	Sólido pegajoso	Z ₁ -Z ₂

20 Para llevar a cabo el procedimiento de
 este invento puede utilizar cualquiera de los méto-
 dos de polimerización bien conocidos. Por ejemplo,
 se puede añadir al reactor la totalidad de los monó-
 25 meros y del catalizador de mercaptano, se puede in-
 troducir un chorro rociado de aire por debajo de la

404693

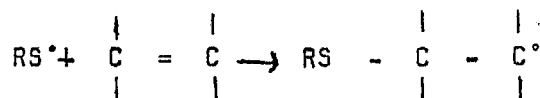


5 superficie de los monómeros y se puede aplicar calor con agitación. Sin embargo, con el fin de poder controlar la velocidad de reacción, se prefiere o bien añadir el catalizador de mercaptano por incrementos al reactor durante la reacción, o bien añadir, como alimentación doble, monómeros y catalizador a una porción de los monómeros calentada a la temperatura de reacción.

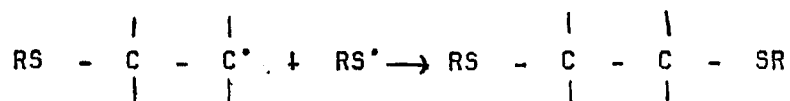
10 Cualquiera de los disolventes bien conocidos puede utilizarse como medio de reacción para llevar a cabo el procedimiento de este invento, siendo dichos disolventes hidrocarburos aromáticos, cicloalifáticos y alifáticos, cetonas, ésteres, éteres, alcoholes y similares. Sin embargo, tal como se ha
15 indicado anteriormente, se prefiere llevar a cabo las polimerizaciones como polimerizaciones en masa en las que no se utiliza ningún disolvente.

20 En el procedimiento de este invento el mercaptano se convierte en una parte de la cadena de polímero por medio de reacciones de iniciación y de adición.

25



5 y también puede convertirse en una parte de la cadena de polímero en reacciones de terminación



10

La estructura del mercaptano puede tener una influencia considerable sobre las propiedades del producto polímero. Por ejemplo, la funcionalidad de ácido carboxílico puede ser incorporada en el polímero utilizando un mercaptano que contiene ácido carboxílico, por ejemplo ácido mercaptopropiónico. La funcionalidad de hidroxilo puede ser introducida utilizando un mercaptano, tal como mercaptoetanol. Otros grupos funcionales, tales como grupos amido, amino, éster, éter y grupos polisulfuro pueden ser introducidos utilizando mercaptanos que contengan dichos grupos.

15

20

El tipo de mercaptano puede ser utilizado también para controlar o alterar a deseo la estructura

25

404693



tura del polímero. Cuando se utiliza un mono-mercaptano como el iniciador, la cadena del polímero crece en una dirección, estando el RS- en la posición terminal. Si se utiliza un di-mercaptano, la cadena del polímero crece en dos direcciones, estando el -SRS- en el centro de la cadena. Si se utilizan mercaptanos trifuncionales o de mayor funcionalidad como iniciadores, entonces se forman polímeros de cadena ramificada, estando el núcleo mercaptano en el centro del polímero. Utilizando mezclas de monomercaptanos y polimercaptanos con diferentes grupos funcionales, se puede preparar una amplia variedad de nuevos polímeros.

Los productos polímeros preparados por el procedimiento de este invento tienen una amplia variedad de usos. Polímeros de bajo peso molecular que están libres de grupos funcionales y reactivos pueden ser utilizados como plastificantes para recubrimientos, películas y similares. Composiciones que contienen grupos hidroxilo y/o carboxilo pueden ser mezcladas con poliisocianatos, resinas amínicas, resinas epoxídicas, etc., para formar composiciones termoendurecibles de alto contenido de sólidos o con 100 % de sólidos útiles como recubrimientos, resinas de moldeo, etc. Las composiciones pueden ser

404693



5 formuladas a la forma de recubrimientos en polvo,
que pueden ser aplicados, a título de ejemplo,
por técnicas de pulverización electrostática. Las
formulaciones de recubrimiento, preparadas a un
10 contenido de sólidos tan alto como de 100 % pue-
den ser aplicadas por técnicas de pulverización
en caliente. Sistemas solubles en agua o disper-
sables en agua de baja viscosidad pueden ser utili-
zados en procedimientos de recubrimientos electros-
15 tático. Polímeros funcionales disueltos en monóme-
ros reactivos encuentran utilización en procedi-
mientos de curado por radiación. Con el fin de ob-
tener composiciones de recubrimiento y del moldeo
con 100 % de sólidos, los polímeros, particular-
20 mente copolímeros que contienen grupos hidroxilo o
carboxi, pueden ser mezclados con o disueltos en po-
lioles tales como, por ejemplo etilenglicol, propi-
lenglicol, polioxietilenglicoles, polioxipropilen-
glicoles, polímeros de óxidos de alcoholeno que
25 contienen como núcleos, trimetilolpropano, trime-
tiloletano, o pentaeritrita, poliésteres termina-
dos en hidroxilo y similares. Las reacciones de po-
limerización se pueden llevar a cabo también en los
polioles utilizando los métodos descritos en las
patentes de los Estados Unidos 3.247.286 y 3.352.806.

404693



Cuando se hacen reaccionar adicionalmente con composiciones reactivas con hidroxilo, por ejemplo resinas de poliisocianato y de aminoplasto, los polioles toman parte en el curado juntamente con el copolímero que contiene grupos hidroxilo o carboxi.

El invento se describe con más detalle mediante los siguientes ejemplos detallados. Las partes y porcentajes, cuando se utilizan, son partes y porcentajes ponderales.

10

Ejemplo 1

A un matraz de 1 litro equipado con un agitador, termómetro, condensador de reflujo y rocío de aire se añadieron 500 partes de acrilato de etilo. Una lenta corriente de aire se introdujo por debajo de la superficie del monómero y comenzó la agitación. Se añadió mercaptoetanol, 50 partes, y se aplicó calor. La temperatura fue aumentada a 79 °C. y fue controlada entre 78 y 87 °C. durante un período de aproximadamente 16 horas y 30 minutos. El producto, al final de este período de calentamiento, tenía un contenido de sólidos de 85,3 %. Luego el matraz fue acoplado con un condensador descendente y fue calentado a 104 °C bajo vacío de

404693



bomba de aceite para eliminar monómero que no había reaccionado. El polímero resultante tenía una viscosidad Gardner-Holdt a 25 °C. de X-Y y un color Gardner de menos de 1. El contenido total de azufre del polímero era de 4,1 % sin nada de -SH detectable.

Ejemplo 2

10 A un matraz de un litro equipado con un agitador, termómetro condensador de reflujo, 2 embudos de goteo y un rociador de aire se añadieron 43 partes de acrilato de butilo, 21 partes de estireno, 27 partes de acrilato de hidroxietilo y 9 partes de mercaptoetanol. A un embudo de goteo se añadieron 15 172 partes de acrilato de butilo, 83 partes de estireno y 108 partes de acrilato de hidroxietilo. Al otro embudo de goteo se añadieron 36 partes de mercaptoetanol. Se comenzaron la agitación y el calentamiento, y se introdujo aire, en un caudal de aproximadamente 21 cm³ por minuto por debajo de la superficie de los monómeros. Cuando la temperatura en el 20 matraz llegó a 145 °C., se comenzaron las adiciones de la mezcla de monómero y del mercaptano. La totalidad de la mezcla de monómero fue añadida durante 25

404693



un periodo de 3 horas y 53 minutos al tiempo que se mantenía la temperatura en 140 - 145 °C. En este momento se interrumpió la adición de mercaptoestanol, habiéndose añadido la totalidad excepto 8,1 partes. Se continuaron el calentamiento y el rociado de aire durante 1 hora y 25 minutos, tiempo después del cual fue interrumpido el rociado de aire. El contenido de sólidos era de 93,1 %. Luego se continuó el calentamiento durante 32 minutos adicionales. Los reactivos fueron enfriados y dejados reposar durante el fin de semana.

Al reanudarse el calentamiento y la agitación y a una temperatura de 146 °C. se continuó la adición de las restantes 8,1 partes de mercaptoestanol así como con el rociado de aire. La totalidad del mercaptano fue añadida en 48 minutos. El rociado de aire fue detenido 11 minutos más tarde. Después de 3 horas adicionales a aproximadamente 148 °C., se encontró que el contenido de sólidos era de 94,8 %. El matraz fue acoplado con un condensador descendente y se aplicó vacío (de bomba de aceite) para eliminar monómeros residuales. El producto (480 partes) tenía una viscosidad (Gardner-Holdt a 25 °C) ligeramente superior a Z₆ y un color Gardner de aproximadamente 1.

404693



Se preparó una mezcla de 14,4 partes del producto copolímero con 5,6 partes de diisocianato de isoforona y 0,1 partes de una solución al 50 % de cicloruro de dibutilestaño y se extendieron películas de 0,075 mm. sobre paneles de acero Bonderite nº 37. Las películas estaban exentas de pegajosidad después de reposar durante la noche a la temperatura ambiente y exhibieron excelente brillo y excelente adherencia al substrato. Después de 12 días a la temperatura ambiente las películas exhibieron buena resistencia al desgaste usual y una dureza de lápiz de F-H.

Ejemplo 3

A un matraz de 1 litro equipado tal como se describe en el Ejemplo 2 se añadieron 29 partes de estireno, 39 partes de acrilato de butilo y 27 partes de ácido acrílico. Se comenzaron el calentamiento, la agitación y el rociado de aire a una velocidad constante y se añadieron 5 partes de ácido 3-mercaptopropiónico. Después de calentar durante 17 minutos se observó un ligero desprendimiento de calor a 118 °C. Cuando la temperatura llegó a 128 °C., 12 minutos después de que se observase el desprendimiento de calor se comen-



404693

zó desde un embudo de goteo la adición de una mezcla de 116 partes de estireno, 156 partes de acrilato de butilo y 108 partes de ácido acrílico, y se comenzó desde el otro embudo la adición de 20 partes de ácido 3-mercaptopropiónico. Todos los números y la totalidad del mercaptano excepto 2,4 partes, que fueron reservadas para posterior adición, fue añadida en el espacio de 3 horas y 35 minutos, subiendo la temperatura a 148 °C. El contenido del matraz fue calentado a 147 - 148 °C. durante 1 hora adicional y luego fue enfriado. Después de reposar durante la noche se aplicó calor y cuando la temperatura llegó a 136 °C. se comenzó la agitación. Una hora y 5 minutos más tarde, la temperatura era de 154 °C. y el contenido de sólidos era de 97,7 %. Debido a esta alta conversión, no se utilizaron las 2,4 partes remanentes de ácido 3-mercaptopropiónico. Después de un periodo de calentamiento adicional (a 158 °C.) de 3 horas y 58 minutos, el matraz fue acoplado con un condensador descendente y se aplicó un vacío para eliminar monómeros residuales. El producto (476 partes) era un sólido frágil que tenía un índice de acidez de 207.

El copolímero que contenía ácido fué disuelto a 60 % de sólidos en una mezcla de 1 a 1

404693



de xileno/acetato de Cellosolve. 13,5 partes de esta solución fueron mezcladas con 6,9 partes de ortoftalato de diglicidilo que tenía un peso equivalente de epóxido de 154, y 1,2 partes de una solución con
5 25 % de sólidos de trietilendiamina en etil-Cellosolve. Películas sobre paneles de acero Bonderite nº 37 fueron producidas a partir de la mezcla utilizando una cuchilla extendidora a 0,075 mm. Las películas estaban exentas de pegajosidad en el espacio de
10 3-4 horas. Después de 9 días a la temperatura ambiente, las películas exhibieron satisfactoria resistencia al desgaste usual, buena adherencia y satisfactoria tenacidad.

15 Ejemplo 4

A un matraz de 5 litros equipado con un agitador, termómetro, condensador de reflujo, embudo de goteo y rociador de aire, se añadieron 60 partes
20 de ácido metacrílico, 630 partes de acrilato de hidroxipropilo, 1200 partes de acrilato de butilo y 1110 partes de estireno. Al embudo de goteo se añadieron 300 partes de mercaptoetanol. Se comenzaron el calentamiento, la agitación y el rociado de aire con
25 un caudal de 110 cm³ por minuto. Después de 1 hora

404693



y 20 minutos, y con la temperatura en 75 °C., se añadieron a partir del embudo de goteo 60 partes de mercaptoetanol. Las restantes 240 partes de mercaptoetanol fueron añadidas en 4 incrementos iguales a intervalos de media hora, subiendo la temperatura gradualmente a 140 °C. y siendo mantenida entre 140 °C y 150 °C. Después de que se hubo añadido la totalidad del mercaptoetanol, la temperatura fue mantenida en 150 °C. durante 4 horas, en cuyo momento el contenido de sólidos era de 90 %. Luego el matraz fue acoplado con un condensador descendente y los monómeros que no habían reaccionado fueron eliminados por calentamiento a 180 °C. en vacío. El producto, cuando fue reducido a 82 % de sólidos con xileno, tenía una viscosidad Gardner-Holdt de Z_2-Z_3 a 25 °C.

43,9 partes de la solución con 82 % de sólidos con el copolímero fueron mezcladas con 14 partes de hexa(metoximetil)melamina, 0,25 partes de una solución al 20 % en peso de ácido para-toluensulfónico en etanol, y 25,4 partes de xileno. Se prepararon películas sobre Bonderite nº 37 con una cuchilla extendora de 0,075 milímetros y fueron secadas en estufa a 121 °C. durante 30 minutos. Se obtuvieron películas bien curadas que tenían una dureza de lápiz de F-H, que resistían un ensayo de impacto indirecto de 8,81 julios,

404693

9 S



resistían un ensayo de mancha de xileno de 15 segundos pero no resistían este ensayo durante 30 segundos, y que aguantaban durante 1 hora en agua hirviendo con solo un pequeño grado de amarilleamiento. Los recubrimientos no fueron afectados por la humedad después de exposición durante 10 días en un Armario Humectador de Cleveland con 100 % de humedad relativa y una temperatura del agua de 49 °C.

10

Ejemplo 5

A un matraz de 1 litro equipado con termómetro, agitador, condensador de reflujo, embudo de goteo y rociador de aire, se añadieron 180 partes de metacrilato de hidroxipropilo, 136,5 partes de estireno, 179,1 partes de acrilato de etilo y 4,4 partes de ácido metacrílico. Al embudo de goteo se añadieron 50 partes de mercaptoetanol. Se comenzaron el calentamiento, la agitación y el rociado de aire con un caudal de 22 ml. por minuto. Cuando la temperatura llegó a 100 °C. se añadieron 10 partes del mercaptoetanol. Después de 30 minutos, con la temperatura a 120 °C., se añadieron 10 partes más de mercaptoetanol. El mercaptoetanol restante fue añadido en tres incrementos de 10 partes cada uno a interva

404693



972

los de 30 minutos manteniéndose la temperatura en 122
°C. - 123 °C. Se continuó el calentamiento a 123 °C.
durante 4 horas, en cuyo momento la conversión era
de 84 %. El matraz fue acoplado con un condensador
5 descendente y los monómeros que no habían reacciona-
do fueron eliminados por calentamiento a 180 °C. en
vacío. El producto, cuando hubo sido reducido a 75
% de sólidos en xileno, tenía una viscosidad Gardner-
Holdt a 25 °C. de Z₂-Z₃.

10 Se preparó una mezcla de 40 partes de
la solución con 75 % de sólidos del copolímero, 25
partes de una solución al 60 % de una metilolmelami-
na butilada en xileno y butanol, 8,3 partes de una
solución al 60% en xileno de un glicidil-poliéster
15 de bisfenol. A que tenía un peso equivalente de
epóxido de 500, y 26,7 partes de xileno. Películas
de la mezcla fueron preparadas sobre paneles de ace-
ro Bonderite nº 1000 con una cuchilla extendidora
de 0,075 mm. y fueron secadas en estufa a 163 °C.
20 durante 35 minutos. Las películas bien curadas resul-
tantes tenían una dureza de lápiz de 2H-3H y la resis-
tencia al xileno era mayor de 5 minutos. Los recubri-
mientos no fueron afectados por la humedad después de
exposición durante 10 días en una Armario Humectador
25 de Cleveland con 100 % de humedad relativa y una tem-

404693



peratura del agua de 49 °C.

Ejemplo 6

5 Utilizando el mismo método descrito en
el Ejemplo 5, se copolimerizaron 10 partes de ácido
metacrílico, 105 partes de metacrilato de hidroxipro
pilo, 200 partes de acrilato de butilo y 185 partes
de estireno. Estos monómeros fueron calentados a 85
10 °C con agitación y con un caudal de aire a través de
los monómeros de 22 cm³ por minuto. Se añadieron 10
partes de 1-tioglicerina y se continuó el calenta-
miento. Treinta minutos después de la adición, y a
una temperatura de 135 °C., se añadió una segunda
15 porción de 10 partes de 1-tioglicerina. Tres adicio-
nes por incrementos adicionales de 10 partes cada
una se efectuaron a intervalos de 30 minutos mientras
se mantenía la temperatura en aproximadamente 140 °C.
Los componentes fueron luego calentados a 140 °C.
20 durante un total de 10 horas, en cuyo momento se
encontró que el contenido de sólidos de los reactivos
era de 90 %. El matraz fue acoplado con un condensador
descendente y fué calentado a 170 °C. durante 4 horas
bajo vacío para eliminar el monómero que no había reac
25 cionado. El polímero resultante, cuando fue reducido a

404693



77 % de sólidos con xileno, tenía una viscosidad Gardner-Holdt a 25 °C. de Z_2-Z_3 .

Se preparó una mezcla a base de 46,8 partes de la solución del copolímero, 14 partes de hexa(metoximetil)melamina, 0,25 partes de una solución al 20 % de ácido para-toluensulfónico en etanol, y 22,5 partes de xileno. Se extendieron películas sobre paneles de acero Bonderite nº 37 con una cuchilla rascadora de 0,075 mm. y fueron secadas en estufa a 121 °C. durante 30 minutos. Las películas curadas resultantes tenían una dureza de lápiz de 2H-3H, y una resistencia en el ensayo de mancha de xileno mayor de 5 minutos.

15

Ejemplo 7

Utilizando el mismo método que se describió en el Ejemplo 6, se copolimerizaron 10 partes de ácido metacrílico, 105 partes de metacrilato de hidroxipropilo, 200 partes de acrilato de butilo y 185 partes de estireno con 50 partes de tri(3-mercaptopropionato) de trimetiloletano en 5 incrementos iguales a una temperatura máxima de 150 °C. Después de la adición final de mercaptano, los reactivos fueron calentados a 150 °C. durante 2 horas. El producto tenía en este momento un contenido de sólidos de 92 %. Los monó-

404693



meros que no habían reaccionado fueron eliminados por destilación a 160 °C. durante 3 horas bajo vacío. Cuando se diluyó a 77% de sólidos con xileno, la viscosidad Gardner-Holdt a 25 °C. era de Z_1-Z_2 .

5 Se preparó una mezcla a partir de 46,8 partes de la solución de copolímero, 14 partes de hexa(metoximetil)melamina, 0,25 partes de una solución al 20 % de ácido para-toluensulfónico en etanol y 22,5 partes de xileno. Se prepararon películas sobre paneles de acero Bonderite nº 37 con una cuchilla extendora de 0,075 mm. y fueron secadas en estufa a 121 °C durante 30 minutos. Las películas curadas resultantes tenían una dureza de lápiz de F-H y una resistencia al impacto indirecto de 7,006' julios.

10

15

Ejemplo 8

Utilizando el mismo método descrito en el Ejemplo 6, se hicieron reaccionar 10 partes de ácido metacrílico, 105 partes de metacrilato de hidroxipropilo, 200 partes de acrilato de butiló y 185 partes de estireno con 50 partes de tetra(3-mercaptopropionato) de pentaeritrita añadidas en 5 partes iguales a una temperatura máxima de 160 °C. Después de calentar durante 4 horas y 45 minutos adicionales a 160 °C, el

20

25



404693

5 contenido de sólidos era de 94%. Los monómeros que no habían reaccionado fueron eliminados por calentamiento a 170 °C. durante 4 horas bajo vacío. Cuando se redujo a 71 % de sólidos con xileno la viscosidad Gardner-Holdt a 25 °C. era de Z₂-Z₃.

10 Se preparó una mezcla a base de 48 partes de la solución de copolímero con 16 partes de hexa(metoximetil)melamina, 0,25 partes de una solución al 20% de ácido para-toluensulfónico en etanol y 19,3 partes de xileno. Películas preparadas sobre paneles de acero Bonderite nº 37 utilizando una cuchilla extendedora de 0,075 mm. y secadas en estufa a 121 °C. durante 30 minutos tenían una dureza de lápiz de F-H., una 15 resistencia al impacto indirecto de 2,712 julios y una resistencia a la mancha de xileno de 1-2 minutos.

Ejemplo 9

20 Utilizando el mismo método que se describe en el Ejemplo 6, se hicieron reaccionar 10 partes de ácido metacrílico, 105 partes de metacrilato de hidroxipropilo, 200 partes de acrilato de butilo y 185 partes de estireno con 50 partes de tetratioglicolato de pentaeritrita. El producto resultante, cuando fue 25 reducido a 65 % de sólidos en xileno, tenía una viscosi-

404693



dad Gardner-Holdt a 25 °C. de Z_3-Z_4 .

Se prepararon películas de 0,075 mm. sobre paneles de acero Bonderite nº 37 a partir de una mezcla de 55,4 partes de la solución de copolímero, 14 partes de hexa(metoximetil)melamina, 0,25 partes de una solución al 20% de ácido para-toluensulfónico en etanol, y 13,9 partes de xileno. Después de secar en estufa a 121 °C. durante 30 minutos las películas curadas tenían una dureza de lápiz de F-H, una resistencia al impacto indirecto de 1,582 julios y una resistencia a la mancha de xileno de 30 - 45 segundos.

Ejemplo 10

Utilizando el mismo método descrito en el Ejemplo 9, se hicieron reaccionar 10 partes de ácido metacrílico, 105 partes de metacrilato de hidroxipropilo, 200 partes de acrilato de butilo y 185 partes de estireno con 50 partes de tritiloglicolato de trimetilolpropano. El producto resultante, cuando fue reducido a 73% de sólidos con xileno, tenía una viscosidad Gardner-Holdt a 25 °C. de Z_2-Z_3 .

Se prepararon películas de 0,075 mm. sobre paneles de acero Bonderite nº 37 a partir de una mezcla de 44 partes de la solución de copolímero, 18

404693



partes de hexa(metoximetil)melamina, 0,25 partes de una solución al 20% de ácido para-toluensulfónico en etanol, y 21,2 partes de xileno. Después de secar en estufa a 121 °C. durante 30 minutos las películas curadas tenían una dureza de lápiz de F-H, una resistencia al impacto indirecto de 5,65 julios y una resistencia a la mancha de xileno de desde 45 segundos a 1 minuto.

10 Ejemplo 11

Utilizando el mismo método descrito en el Ejemplo 6, se hicieron reaccionar 10 partes de ácido metacrílico, 200 partes de acrilato de butilo, 105 partes de metacrilato de hidroxipropilo y 185 partes de estireno, utilizando 50 partes de n-octil-mercaptano.

Se preparó una mezcla a base de 45 partes de una solución al 80 % del copolímero en xileno con 14 partes de hexa(metoximetil)melamina, 0,25 partes de una solución al 20 % de ácido para-toluensulfónico en etanol y 24,3 partes de xileno. Se prepararon películas sobre paneles de acero Bonderite nº 37 utilizando una cuchilla extendedora de 0,075 mm. y fueron secadas en estufa a 121 °C. durante 30 minu-

404693

9 SET



tos. Las películas curadas resultantes tenían una resistencia al impacto indirecto de 18,08 julios y una dureza de lápiz de 2B-8.

5

Ejemplo 12

A un matraz de 500 ml. equipado con un agitador, condensador y termómetro se añadieron 100 partes de acrilamida, 100 partes de agua y 5 partes de 2-mercaptoetanol. Se comenzeron el calentamiento y la agitación aumentando la temperatura a reflujo (100 °C). El calentamiento se continuó durante 1 hora y 22 minutos. El contenido del matraz era bastante viscoso, por lo cual se añadieron 50 partes de agua. Se continuó el calentamiento durante 2 horas y 44 minutos. La solución transparente resultante tenía un contenido de sólidos de 41,5 % y una viscosidad Gardner-Holdt de Z_4 a 25 °C.

20

Ejemplo 13.

A un matraz de un litro equipado con agitador, termómetro, condensador de reflujo y rociador de aire se añadieron 369,4 partes de metacrilato de metilo, 19,4 partes de ácido metacrílico y 31,5

404693



partes de 1-butanotiol. Se comenzaron el calentamiento, la agitación y con un caudal de aire de 21,2 ml./minuto. La temperatura fue aumentada a reflujo a 100 °C y se mantuvo a reflujo durante 10
5 horas y 51 minutos, tiempo durante el cual la temperatura subió a 162 °C. El matraz fue acoplado con un condensador descendente para eliminar los monómeros que no habían reaccionado por calentamiento a 172-174 °C. durante 2 horas bajo vacío.
10 El producto resultante tenía un índice de acidez de 31,6 y era un sólido frágil, que tenía un punto de fusión según Darran de 104 °C., que podría ser triturado con facilidad a un polvo blanco fino.

15

Ejemplo 14

Utilizando el mismo método descrito en el Ejemplo 9 se hicieron reaccionar 2 partes de ácido metacrílico, 19 partes de acrilato de hidroxipropilo, 41 partes de acrilato de butilo y 38 partes de estireno con 15 partes de mercaptoetanol. El
20 producto resultante tenía una viscosidad Gardner-Holdt de Z_3-Z_4 a 25 °C.

Se prepararon películas de 0,075 mm.
25 sobre paneles de acero Bonderite nº 37 a partir de

404693

9 S



una mezcla de 32 partes del copolímero, 18 partes de hexa(metoximetil)melamina y 0,25 partes de una solución al 20 % de ácido para-toluensulfónico en etanol. Después de secar en estufa a 121 °C. durante 30 minutos, las películas tenían una dureza de lápiz de F-H y una flexibilidad de 18,08 julios.

Ejemplo 15

10 Un reactor apropiado fue equipado tal como se describe en el Ejemplo 2. En uno de los embudos de goteo se añadieron 2233 partes de acrilato de etilo y 952 partes de acrilato de hidroxietilo. En el otro embudo de goteo se añadieron 315 partes de ácido 3-mercaptopropiónico. 400 partes en volumen (ml.) de la mezcla de monómeros fueron introducidas en el matraz, se comenzaron el calentamiento y la agitación, y se inició un caudal de aire de 43 cm³ por minuto. Cuando la temperatura llegó a 93 °C. se comenzó con la adición de ácido 3-mercaptopropiónico. Después de 20 minutos se habían añadido alrededor de 35 partes del ácido 3-mercaptopropiónico. Luego se comenzó con una alimentación doble de monómeros y mercaptano al tiempo que se mantenía la temperatura en 102 - 114 °C. La totalidad de los monómeros y la

404693



totalidad del mercaptano excepto 20 partes fueron añadidas en un espacio de tiempo de 5 horas. Se hizo cesar la adición de mercaptano y se continuó el calentamiento durante aproximadamente una hora. Después se añadió el mercaptano durante un periodo de 55 minutos. Treinta minutos más tarde se hizo cesar el caudal de aire. Se continuó el calentamiento durante 3 horas y 35 minutos con la temperatura en 116 °C.. Se acopló un condensador descendente y se aplicó pleno vacío de trompa de succión para destilar el monómero que no había reaccionado durante un periodo de 1 hora y 14 minutos. El producto resultante tenía un índice de acidez de 46,5 y era un líquido viscoso pero susceptible de ser vertido.

Se preparó una solución a base de 24 partes del copolímero, 6 partes de hexa(metoximetil)melamina, 1,46 partes de dietilamina y 12,9 partes de agua. La solución (con 70 % de sólidos) tenía una viscosidad Gardner-Holdt de U-V a 25 °C.. Una película de 0,075 mm. fue extendida sobre un panel de acero y fue secada en estufa a 177 °C. durante 30 minutos. La película resultante tenía excelente brillo, excelente resistencia al desgaste usual y una dureza de lápiz de HB-F.

25

404693



Ejemplo 16

Utilizando el mismo método que se describe en el Ejemplo 2, se preparó un copolímero a base de 152,5 partes de estireno, 152,5 partes de acrilato de n-butilo, 150 partes de metacrilato de 2-hidroxi-propilo y 45 partes de 2-mercaptoetanol. 25 partes del copolímero fueron mezcladas con 12,5 partes de un poliéster de triol preparado mediante polimerización controlada de caprolactona y que tenía un peso molecular medio de 540, y 12,5 partes de hexa(metoximetil)melamina. La mezcla resultante era una solución transparente que tenía una viscosidad Gardner-Holdt de Z_3-Z_4 a 25 °C. Películas de 0,05 mm. fueron extendidas sobre paneles de acero y secadas en estufa a 177 °C durante 30 minutos. Las películas fueron bien curadas y exhibieron excelente resistencia al desgaste usual, una tenacidad satisfactoria y una dureza de lápiz de F-H. Se obtuvieron resultados comparables cuando el poliéster fue reemplazado en la mezcla por un poliéster de triol preparado haciendo reaccionar trimetilpropano con óxido de propileno hasta llegar a un peso molecular medio de 740.

Se entiende que la descripción detalla-

404693



da precedente se da meramente a título de ilustración y que pueden efectuarse en ella numerosas variaciones sin apartarse del espíritu de este invento.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 9 de Julio de 1.971, bajo el Nº 161.331 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, pro VEINTE años, son los siguientes:

20

1. Un procedimiento de polimerización que comprende poner en contacto monómeros etilénicamente insaturados polimerizables con un mercaptano orgánico que tiene al menos un grupo tiol en presencia de oxígeno a una temperatura de aproximadamente 25 20 °C. a aproximadamente 200 °C. durante un tiempo

Rey
2.9.72

404693



suficiente para obtener una conversión sustancialmente completa de los monómeros en polímeros.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1 en que los monómeros se seleccionan de
5 al menos un cierto número del grupo consistente en
(a) compuestos orgánicos polimerizables que contienen un único doble enlace etilénico conjugado con un doble enlace de carbono a oxígeno, (b) compuestos orgánicos polimerizables que contienen un único
10 doble enlace etilénico conjugado con un triple enlace de carbono a nitrógeno y (c) compuestos orgánicos polimerizables que contienen un único doble enlace etilénico conjugado con un átomo de carbono en un núcleo aromático.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en que el mercaptano está presente en una cantidad de 0,01 a 0,3 equivalentes por mol de monómero.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, en que el mercaptano orgánico está seleccionado del grupo que consiste en mercaptanos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos.

5. Un procedimiento según la reivindicación 4, en que el mercaptano orgánico contiene de 1
25 a 4 grupos tiol y de 1 a 12 átomos de carbono por gru

Re

404693



po tiol.

5 6. Un procedimiento según la reivindicación 4, en que el mercaptano orgánico contiene sus tituyentes seleccionados del grupo que consiste en grupos de ácido carboxílico, grupos hidroxilo, grupos éter, grupos éster, grupos sulfuro, grupos amino y grupos amido.

10 7. Un procedimiento según la reivindicación 1, en que el oxígeno es introducido en forma de aire por debajo de la superficie de los monómeros.

8. Un procedimiento según la reivindicación 1, en que la polimerización se conduce en ausencia de disolvente.

15 9. Un procedimiento según la reivindicación 1, en que los monómeros polimerizables son una mezcla de estireno, acrilato de butilo, metacrilato de beta-hidroxipropilo y ácido metacrílico, y el mercaptano es mercaptoetanol.

20 10. Un procedimiento según la reivindicación 1, en que los monómeros polimerizables son una mezcla de acrilato de etilo y acrilato de beta-hidroxietilo, y el mercaptano es ácido 3-mercaptopropiónico.

25 11. Un procedimiento según la reivindi-

R₅

2.9.72

404693



cación 1, en que la temperatura es de 80 °C. a 150 °C.

12. Un procedimiento de polimerización.

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

Esta Memoria consta de cuarente y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

pe

Madrid, 9 SET. 1972

P.A.

Alberto de Elzaburu
For Poder

2.9.72

EAS.-