

443698

PATENTE DE INVENCION
Le A 16 126-Sp.

Int. Cl. C 08F

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA RESINA ACRILICA.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en Leverkusen-Bayerwerk, República
Federal Alemana.

El objeto de la presente invención son resinas de acrilato de bajo peso molecular, conteniendo grupos hidroxilo, reticulables, con índice de heterogeneidad de reducida molecularidad y a un procedimiento para su obtención. Tales resinas de acrilato son excelentemente adecuadas para la obtención de

5

mezclas de aglutinante de fácil elaboración, de baja viscosidad, pero con un contenido en sólidos muy alto.

5 Los copolímeros reticulables, que contienen grupos hidroxilo, que se pueden elaborar con resinas de melamina o poliisocianatos a revestimientos estables a los agentes atmosféricos ya son conocidos. Para el lacado de automóviles se emplean preferentemente polímeros a base de acrilato o metacrilato. Estos aglutinantes se pueden aplicar bien como solución o bien en forma de polvos (véase patente US 3 753 958). La mayor exigencia hacia una protección del medio ambiente obliga
10 al desarrollo de sistemas de aglutinantes libres o pobres en disolventes.

15 En el lacado con polvo electroestático no se necesitan, en efecto, disolventes, pero, en cambio, se presentan nuevos problemas de elaboración en comparación con los lacados tradicionales con soluciones. Se ha señalado aquí, en especial, el peligro de la explosión del polvo, una fluidez frecuentemente peor, temperaturas de cochuración relativamente altas así como la necesidad de considerables gastos de inversión. Además, el ajuste reproducible de tonalidades de color
20 definidas presentan frecuentemente considerables dificultades técnicas. Por esta razón, se presta cada vez mayor interés al desarrollo de los sistemas de aglutinantes ricos en sólidos compatibles con el medio ambiente. Aquí se procura lograr unas
25 concentraciones de aglutinante lo más altas posible en los disolventes o en los diluyentes reactivos con, simultáneamente, una viscosidad baja.

30 Las publicaciones alemanas DOS 2 218 836 y DOS 2 262 588 describen procedimientos para la obtención de poli-metacrilatos o bien poli-acrilatos conteniendo grupos hidroxil-

lo con bajo peso molecular y una distribución del peso molecular relativamente estrecha. La obtención se realiza en dos etapas, polimerizando metacrilato o bien acrilato con ayuda de alcoholatos alcalinos aniómicamente en presencia de alcohol y los productos de peso molecular relativamente bajo obtenido se reesterifican con dioles o polióles. La polimerización aniónica con alcoholatos alcalinos permite, según las publicaciones alemanas DOS 2 218 836 y DOS 2 262 588, la homopolimerización de metacrilatos o bien acrilatos así como la copolimerización de 2 metacrilatos ó 2 acrilatos. No se señalan, sin embargo, ejemplos para la copolimerización de un acrilato con un metacrilato. Además, una copolimerización con ácido acrílico o bien ácido metacrílico o estireno o bien estirenos sustituidos no es posible al emplear alcoholatos alcalinos. La reesterificación exige, especialmente en los polimetacrilatos, altas temperaturas y largos tiempos de reacción, que hacen que el procedimiento resulte antieconómico y que, además, conducen a un descoloreamiento de los productos.

Una introducción de los grupos hidroxilo por copolimerización con ésteres oxialquílicos del ácido acrílico o metacrílico no es posible por vía aniónica, ya que sus grupos OH interfieren en la polimerización.

Por la publicación alemana DAS 1 121 811 se conoce el polimerizar hidroxialquil(met)acrilatos y alquil(met)acrilatos en presencia de menos de un 10 % en peso de un catalizador formador de radicales libres y en presencia de un tiol orgánico como regulador del peso molecular en un disolvente a temperaturas entre 100 y 150°C. Los copolímeros han de tener en promedio pesos moleculares entre 500 y 3000 y un margen de peso molecular relativamente estrecho. El solicitante

de la publicación alemana DAS 1 121 811 indica en la publicación alemana DOS 2 262 588, página 2, 2º párrafo, que este procedimiento, por lo general, no es utilizable, ya que o bien se necesitan temperaturas y presiones altas para la realización de la reacción de polimerización, ya porque los agentes transmisores de cadena empleados en la reacción huelen mal o son venenosos o ya porque las propiedades del polímero producido en la reacción de polimerización es perjudicado por las fracciones de los iniciadores o de los agentes transmisores de cadena. Además, es difícil controlar la distribución del peso molecular de los polímeros obtenidos por técnica de radicales libres. Tales polímeros tenderían, por lo tanto, a una distribución del peso molecular ancha y contendrían cantidades considerables de polímero de peso molecular alto y muy bajo que le pudieran conferir a las masas de polímeros unas propiedades insatisfactorias. Indicaciones correspondientes figuran en la publicación alemana DOS 2 218 836, página 2, 2º párrafo.

Estas indicaciones fueron confirmadas por ensayos propios según la publicación alemana DAS 1 121 811. Tampoco mediante el empleo de altas concentraciones de reguladores de peso molecular tales como, por ejemplo, terc.dodecilmercapto y simultáneamente altas temperaturas de polimerización, se logra la obtención de resinas de acrilato conteniendo grupos hidroxilo adecuadas para la obtención de mezclas de aglutinantes ricas en sólidos, de baja viscosidad. La mala actitud de los productos así obtenidos pudiera ser principalmente una consecuencia de su alta heterogeneidad molecular.

La heterogeneidad U está definida por la ecuación:

$$U = \left(\frac{M_w}{M_n} \right) - 1$$

donde M_w significa promedio del peso, M_n significa medio nume
ral del peso molecular. Los productos obtenidos bajo adición
de cantidades de regulador relativamente grandes tienen hetero
geneidades de unos 2 a 10. El especialista sabe que los pro
5 ductos con igual peso molecular medio (promedio numeral M_n)
pero distinta heterogeneidad molecular, poseen distintas visco
sidades en solución. El producto con la mayor heterogeneidad
posee siempre una mayor viscosidad en solución, ya que las
partes de alto peso molecular suministran una aportación con
siderablemente mayor a la viscosidad que la misma cantidad
10 de partes de bajo peso molecular. Una amplia distribución del
peso molecular significa, además, que el número de los grupos
reactivos por molécula y, con ello, la reactividad de las di
tintas cadenas, presenta grandes diferencias.

15 La publicación alemana DOS 2 030 589 describe la
obtención de oligómeros telequéricos, es decir, oligómeros
con dos grupos finales idénticos, por polimerización radical
de monómeros de vinilo sin grupos hidroxilo en presencia de
0,5 - 50 moles-% de un iniciador.

20 Si bien, se menciona que también se pueden emplear
mezclas de monómeros, sin embargo, sólo se indica la copoli
merización de etileno con acetato de vinilo y se indica la
especial aptitud de etileno, estireno, éteres de vinilo y és
teres de vinilo. No se indican ejemplos para las copolimeriza
25 ciones. Tampoco se encuentra indicación alguna de que en la
copolimerización, ter- y cuaterpolimerización se puedan for
mar productos con heterogeneidad molecular relativamente redu
cida. Más bien, era de esperar que en la copolimerización y,
en especial, en la ter- o cuaterpolimerización, debido a las
30 diferentes velocidades de iniciación, crecimiento de cadenas

5 y velocidades de interrupción de los monómeros a emplear según la presente invención, se formarían polímeros con una gran heterogeneidad. De la publicación alemana DOS 2 030 589 tampoco se podía deducir qué copolímeros de composición especial con una heterogeneidad inferior a 1,5 fuesen excelentemente adecuados para la obtención de aglutinantes para lacas ricos en sólidos, de baja viscosidad, reticulables.

10 El cometido de la presente invención era la obtención de resinas de acrilato conteniendo grupos hidroxilo, reticulables, con pesos moleculares M_n entre 500 y 2000, preferentemente 500 y 1600 y una heterogeneidad de 0,5 - 1,5, preferentemente 0,5 - 1. Además, las viscosidades de los copolímeros disueltos en etilglicolacetato, también con contenidos en sólidos de aproximadamente un 70 % en peso, deberán encontrarse a temperatura ambiente por debajo de 100 Poise, preferentemente por debajo de 70 Poise. Los productos obtenidos deben dar, después de su reticulación, películas y recubrimientos con alto brillo, alta dureza y, simultáneamente, alta elasticidad. La funcionalidad media de las cadenas deberá ser superior a 1, preferentemente superior a 2. Mediante la funcionalidad se fija además el límite inferior del peso molecular. Este se encuentra en aproximadamente 500.

Este cometido se solucionó copolimerizando

- 25 A. Hidroxialquil(met)acrilatos, y como mínimo un monómero de los grupos B a D,
B. Estireno y/o metilmetacrilato,
C. (met)acrilatos y
D. Acidos carboxílicos α, β -monoolefínicamente insaturados, excluyéndose la combinación A + D, en proporciones cuantitativas especiales en presencia de un 6 a 50 % en peso de un ini-
- 30

ciador que se descompone térmicamente en radicales a temperaturas entre 80 y 120°C, pudiéndose sobrepasar o no alcanzar la temperatura de polimerización seleccionada en, como máximo, 2°C, hasta un rendimiento de, como mínimo, 80 moles-% y, como máximo, 98 moles-%.

El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de una resina acrílica de unidades copolimerizables de

- A) 10 a 50 partes en peso de un hidroxialquiléster del ácido acrílico o del ácido metacrílico con 2 a 4 átomos de carbono en el resto hidroxialquilo, o de sus mezclas;
- B) 0 a 80 partes en peso de estireno, α -metilestireno, o-clorostireno, p-clorostireno, o-, m- o p-metilestireno, p-terc-butilestireno o metilmetacrilato o sus mezclas;
- C) 10 a 90 partes en peso de un acrilato con 1 - 12 átomos de carbono en el resto alcohol o de un metacrilato con 2 - 12 átomos de carbono en el resto alcohol o de sus mezclas;
- D) 0 a 50 partes en peso de un ácido mono- o dicarboxílico α, β -monocolefínicamente insaturado con 3 - 5 átomos de carbono, o de un semiéster de ácido maléico con 2 - 14 átomos de carbono en el resto alcohol, o de sus mezclas, o bien de sus productos de reacción con un compuesto monoglicídico,

ascendiendo la suma de las partes en peso A hasta D a 100, y quedando excluída la combinación de A + D, mediante copolimerización radical en masa o en un disolvente orgánico, caracterizado porque los monómeros A hasta D se polimerizan a temperaturas de 80 a 120°C, no debiéndose sobrepasar o quedar por debajo de la temperatura seleccionada en, como máximo, 2°C, en presencia de 6 a 50 % en peso, referido a la mezcla monómera, de un iniciador que térmicamente se descompone en

radicales, con un tiempo de valor medio de 0,5 a 100 minutos a 80 - 120°C hasta una transformación de, como mínimo, 80 moles-% y máximo 98 moles-%.

5 Preferentemente asciende la temperatura de polimerización a 90 - 110°C y la cantidad del catalizador empleado a 10 - 25 % en peso.

Preferentemente se emplean

- 10 A₁ 20 a 50 partes en peso de 2-hidroxietilacrilato,
2-hidroxietilmetacrilato,
2-hidroxipropilacrilato,
2-hidroxipropilmetacrilato,
4-hidroxibutilacrilato ó
4-hidroxibutilmetacrilato
o de sus mezclas;
- 15 B₁ 30 a 69,5 partes en peso de estireno o metilmetacrilato
o de sus mezclas;
- 20 C₁ 10 a 30 partes en peso de butilacrilato, butilmetacrilato,
2-etilhexilacrilato ó
2-etilhexilmetacrilato
o de sus mezclas y
- D₁ 0,5 a 20 partes en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico o semiéster de ácido maléico con 4-8 átomos de carbono en el componente alcohol,
- 25 siendo la suma de las partes en peso 100. Otra mezcla de monómeros preferente, empleada para la polimerización, se compone de
- 30 I. 25 a 50 partes en peso de 4-hidroxibutilacrilato,
4-hidroxibutilmetacrilato,
2-hidroxietilacrilato,

- 2-hidroxiethylmetacrilato,
2-hidroxiethylpropilacrilato,
2-hidroxiethylmetacrilato
o de sus mezclas;
- 5 II. 40 a 74,9 partes en peso de butilacrilato, butilmetacri-
lato, 2-ethylhexilacrilato ó
2-ethylhexilmetacrilato o
de sus mezclas
- 10 III. 0,1 a 10 partes en peso de ácido acrílico, ácido metacrí-
lico o semiéster de ácido ma-
léico con 4-8 átomos de carbo-
no en el componente alcohol,
siendo la suma de las partes en peso igual a 100.

15 Otra mezcla de monómeros preferente, empleada para
la polimerización, se compone de

- 1) 10 a 30 partes en peso de 2-hidroxiethylacrilato,
2-hidroxiethylmetacrilato,
2-hidroxiethylpropilacrilato,
2-hidroxiethylmetacrilato,
20 4-hidroxiethylacrilato ó
4-hidroxiethylmetacrilato
o de sus mezclas;
- 2) 0 a 70 partes en peso de estireno o metilmetacrilato
o de sus mezclas;
- 25 3) 10 a 30 partes en peso de butilacrilato, butilmetacrilato,
2-ethylhexilacrilato ó
2-ethylhexilmetacrilato
o de sus mezclas y
- 30 4) 10 a 50 partes en peso del producto de reacción de compues-
tos de monoglicidilo con ácido
acrílico, ácido metacrílico o

semiésteres del ácido maléico con 4-8 átomos de carbono en el componente alcohol, o de sus mezclas,

5 donde la suma de las partes en peso asciende a 100.
Se obtienen así ter- o cuaterpolímeros.

10 Los monómeros se incorporan en el copolímero esencialmente en las mismas proporciones en que se emplean para la polimerización, estando las unidades copolimerizadas esencialmente repartidas en forma estadística. Además se incorporan en posición final fracciones de catalizador hasta aproximadamente un 75 % en peso de los catalizadores empleados.

15 Objeto de la invención son también los productos obtenidos según el procedimiento de la solicitud, es decir, resinas acrílicas reticulables de unidades copolimerizadas, estadísticamente repartidas, de

- 20 A. 8 hasta 45 % en peso de un hidroxialquiléster del ácido acrílico o ácido metacrílico con 2 a 4 átomos de carbono en el resto hidroxialquilo, o de sus mezclas;
- 20 B. 0 hasta 72 % en peso de estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno, p-cloroestireno, o-, m- o p-metilestireno, p-terc.butilestireno o metilmetacrilato o de sus mezclas;
- 25 C. 8 hasta 81 % en peso de un éster de ácido acrílico con 1 - 12 átomos de carbono en el resto alcohol o de un éster de ácido metacrílico con 2 - 12 átomos de carbono en el resto alcohol o de sus mezclas;
- 30 D. 0 hasta 45 % en peso de un ácido mono- o dicarboxílico α, β -monoclefínicamente insaturado con 3 - 5 átomos de carbono, o de un semiéster de ácido maléico con 2 - 14 átomos de carbono en el resto alcohol o de sus mezclas, o bien de sus

productos de reacción con un compuesto monoglicídico;
E. 4 hasta 32 % en peso de fracciones de catalizador de los
catalizadores: compuestos azóicos alifáticos o cicloalifáti-
cos, peróxidos diacíclicos simétricos de ácidos monocarboxíli-
cos o cicloalifáticos, peróxidos diacíclicos simétricos de
5 ácidos monocarboxílicos alifáticos y aromáticos, peroxidicar-
bonatos simétricos, alifáticos o aralifáticos, perésteres de
ácidos monocarboxílicos alifáticos o peroxicarbamatos,

donde la suma de los porcentos en peso A hasta E asciende a
10 100 y quedando excluida la combinación de A + D + E, caracte-
rizado porque los copolímeros tienen pesos moleculares medios
 M_n de 500 a 2000, preferentemente 500 - 1600, una heterogenei-
dad molecular de 0,5-1,5, preferentemente 0,5 - 1, un conteni-
do hidroxilo de 2 a 7,5 % en peso y sus soluciones al 70 % en
15 peso en etilglicolacetato a 25°C poseen una viscosidad infe-
rior a 100 Poise, preferentemente inferior a 70 Poise.

Mediante las características anteriores quedan
inequívocamente definidos los nuevos copolímeros de la presen-
te invención.

20 Preferentemente se componen las resinas acrílicas
reticulables de unidades estadísticamente repartidas copolime-
rizadas de

A₁ 18 a 45 % en peso de 2-hidroxietilacrilato,
2-hidroxietilmetacrilato,
25 2-hidroxipropilacrilato,
2-hidroxipropilmetacrilato,
4-hidroxibutilacrilato ó
4-hidroxibutilmetacrilato
o de sus mezclas;

30 B₁ 27 a 63 % en peso de estireno o metilmetacrilato o de sus
mezclas;

- C₁ 8,5 a 27 % en peso de butilacrilato, butilmetacrilato, 2-etilhexilacrilato ó 2-etilhexilmetacrilato o de sus mezclas;
- 5 D₁ 0,5 a 18 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico o semiéster de ácido maléico con 4-8 átomos de carbono en el componente alcohol y
- 10 E₁ 7 a 20 % en peso de fracciones de catalizador de los catalizadores: azoisobutironitrilo, peróxido benzoílico, percarbonato dicitclohexílico, perpivalato terc.butílico co o peroxoato terc.butílico, siendo la suma de los % en peso igual a 100.
- 15 Otra resina acrílica reticulable preferente se compone de unidades estadísticamente repartidas, copolimerizadas de
- 20 I. 22 a 45 % en peso de 4-hidroxiutilacrilato 4-hidroxiutilmetacrilato 2-hidroxiutilacrilato, 2-hidroxiutilmetacrilato, 2-hidroxiutilpropilacrilato, 2-hidroxiutilpropilmetacrilato, o de sus mezclas;
- 25 II. 36 a 68 % en peso de butilacrilato, butilmetacrilato, 2-etilhexilacrilato ó 2-etilhexilmetacrilato o de sus mezclas;
- 30 III. 0,1 a 9 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico o semiéster de ácido maléico con 4-8 átomos de carbono en el componente alcohol y

IV. 7 a 20 % en peso de fracciones de catalizador de azoisobutironitrilo, peróxido benzoíli
co, percarbonato dicitclohexíli
co, perpivalato terc.butílico
y peroctoato terc.butílico.

5

La suma de los % en peso asciende a 100.

Otra resina acrílica reticulable preferente se compone de unidades estadísticamente repartidas copolimerizadas de

10

1) 8 a 27 % en peso de 2-hidroxietilacrilato,
2-hidroxietilmetacrilato,
2-hidroxipropilacrilato,
2-hidroxipropilmetacrilato,
4-hidroxibutilacrilato ó
4-hidroxibutilmetacrilato
o de sus mezclas;

15

2) 0 a 63 % en peso de estireno o metilmetacrilato o de sus mezclas;

20

3) 8 a 27 % en peso de butilacrilato, butilmetacrilato,
2-etilhexilacrilato ó
2-etilhexilmetacrilato
o de sus mezclas;

25

4) 8 a 45 % en peso del producto de reacción de compuestos monoglicídílicos con ácido acrílico, ácido metacrílico o semiésteres del ácido maléico con 4-8 átomos de carbono en el componente alcohol o de sus mezclas y

30

5) 7 a 20 % en peso de fracciones de catalizador de azoisobutironitrilo, peróxido benzoílico, per-

carbonato dicitclohexílico, perpivalato
terc.butílico y peroctoato terc.butíli
co.

La suma de los % en peso asciende a 100.

5 Los monómeros del grupo A sirven para la incorpora-
ción de los grupos hidroxilo químicamente reactivos. Los mo-
nómeros del grupo B dan polimerizados, por sí solo, polímeros
con una alta temperatura de transición de 70 a 110°C. Como
monómeros preferentes del grupo A sean mencionados 2-hidro-
10 xietilacrilato, 2-hidroxiopropilacrilato, 2-hidroxiethylmetacri-
lato, 2-hidroxiopropilmetacrilato, 4-hidroxiobutilacrilato,
4-hidroxiobutilmetacrilato. De los monómeros del grupo B tie-
nen especial preferencia el estireno y/o el metilmetacrilato.

15 Los monómeros del grupo C sirven para la elastifica-
ción de las resinas y representan, como homopolímeros, unos
productos elásticos con unas temperaturas de transición de
+40°C a -80°C. Como ejemplos sean mencionados: metilacrilato,
etil(met)acrilato, n- o isopropil(met)acrilato, butil(met)acri-
lato, isobutil(met)acrilato, terc.butil(met)acrilato, 2-etil-
20 hexil(met)acrilato. Con preferencia se emplean el butilmeta-
crlato, butilacrilato y 2-etilhexil(met)acrilato.

La incorporación de los monómeros ácidos del grupo
D conduce a un aumento de la reactividad o funcionalidad de
los polímeros. Los monómeros del grupo D son ácido acrílico,
25 ácido metacrílico, ácido maléico, monoéster del ácido maléico
con alcoholes alifáticos con 4 - 8 átomos de carbono, ácido
itacóico y ácido fumárico. Estos monómeros se pueden hacer
reaccionar antes, durante o después de la polimerización con
compuestos glicídicos, tales como glicida o glicidéster de
30 ácidos monocarboxílicos con 8 - 20 átomos de carbono, prefe-

rentemente 10 - 16 átomos de carbono.

La polimerización se puede efectuar bien en forma continua o discontinua. Para lograr cadenas químicamente más unitarias es importante polimerizar, como mínimo parcialmente, bajo condiciones estacionarias o casi estacionarias. Condiciones estacionarias estarán presentes cuando la concentración de todos los reactantes no varíe durante un período de tiempo largo.

Si en un reactor de depósito provisto de agitador se alimentan en forma igualada y continua la mezcla de monómeros y el iniciador y, al mismo tiempo, se evacúa la correspondiente cantidad de polímero, entonces se presenta, después de un breve período de iniciación, en el depósito de reacción, un estado estacionario. Condiciones aproximadamente estacionarias se logran en un modo de trabajo discontinuo cuando la mezcla de reacción se vierte con velocidad constante en una caldera provista de agitador.

Sin embargo, trabajando en forma discontinua se puede disponer durante toda la tanda de condiciones estacionarias si los distintos monómeros y el iniciador se agregan a la velocidad en que son consumidos. Un procedimiento de éstos precisa, sin embargo, de dispositivos dosificadores programables y complicados.

Las velocidades de polimerización de los distintos monómeros y las velocidades de descomposición de los iniciadores varían en forma diferente según se varía la temperatura. Por lo tanto, ya variaciones en la temperatura relativamente pequeñas conducen a una perturbación sensible del estado estacionario. En todos los tres procedimientos antes mencionados es, por lo tanto, importante cuidar de una buena constancia

de la temperatura.

Iniciadores adecuados para la realización del procedimiento de la presente invención son aquellos compuestos, que en una reacción de primer orden se descomponen térmicamente en radicales. Los tiempos de valor medio de los iniciadores adecuados para su descomposición en radicales se deberán encontrar a 80 - 120°C entre 100 y 0,5 minutos. Tales iniciadores son, por ejemplo, compuestos azóicos alifáticos simétricos, tales como azoisobutironitrilo, azo-bis-2-metilvaleronitrilo, 1,1'-azo-bis-1-ciclohexannitrilo y 2,2'-azo-bis-isobutirato de alquilo; peróxidos diacíclicos simétricos, tales como, por ejemplo, peróxido acetílico, propionílico o butirílico, peróxido benzoílico y los peróxidos benzoílicos sustituidos en el núcleo aromático con 1-2 grupos de cloro, bromo, nitro, metilo o metoxilo así como peróxido lauroílico; peroxidicarbonatos simétricos, tales como, por ejemplo, peroxidicarbonato dietílico, diisopropílico, dicitclohexílico así como dibencílico; peroctoato terc.butilico o peracetato terc.butilfenílico; así como los peroxicarbamatos tales como terc.butil-N-(fenilperoxi)-carbamato o terc.butil-N-(2,3 ó 4-clorofenilperoxi)-carbamato.

Tienen especial preferencia los compuestos azóicos alifáticos, en especial el azoisobutironitrilo.

Además de la selección del iniciador adecuado y del ajuste de la temperatura de la polimerización a la velocidad de la formación de los radicales, para lograr propiedades óptimas en los copolímeros que contienen grupos hidroxilo, es importante que la transformación de los monómeros no sobrepase 98 moles-%, ya que especialmente hacia finales de la polimerización se forman cadenas de polímero químicamente muy he-

terogéneas, que pueden conducir a fenómenos de incompatibilidad así como a perturbaciones durante el empleo de los productos. Por otra parte, el procedimiento resulta antieconómico con transformaciones de monómeros inferiores a 80 moles-%.

5 La polimerización se puede realizar en solución, sustancia o en dispersión o bien emulsión. Con preferencia, se polimeriza en solución o en sustancia, especialmente en solución. Como disolventes entran en consideración los aromatos
10 tales como benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, los ésteres tales como acetato de butilo, acetato de etilo, glicolacetato de etilo, glicolacetato de metilo, los éteres, tales como butilglicol, tetrahidrofurano, dioxano, etilglicoléter,
15 las cetonas tales como acetona, metiletilcetona, los disolventes halogenados, tales como cloruro metilénico, tricloromonofluoretano, los alcoholes tales como propanol, isopropanol, etanol, butanol, isobutanol, 2-etilhexanol-1. La proporción en disolvente puede ascender entre un 0 a 80 % en peso, preferentemente a un 0 - 50 % en peso, referido a la mezcla de monómeros.

20 La polimerización se puede realizar, si se desea, también en presencia de un diluyente reactivo. Diluyentes reactivos son compuestos líquidos, que después de la polimerización endurecen junto con los aglutinantes de acrilato bajo
25 adición de poliisocianatos o resinas de melamina a revestimientos sólidos. Son éstos los di- o polioles, que se pueden emplear en cantidades de un 20 a 80 % en peso, referido a los monómeros.

30 Los grupos hidroxilo pueden estar dispuestos en posición final o en otras posiciones. Durante el endurecimiento reacciona el diluyente reactivo a través de sus grupos hidro-

xilo con el agente de reticulación y se queda en la película. El diluyente reactivo está, además, por lo general saturado y no reacciona con los monómeros bajo las condiciones de polimerización.

5 Especialmente adecuados son los dioles, trioles y polioles, los poliéteres con dos o más grupos hidroxilo, los poliésteres con hidroxilo en posición final y las polilactonas.

10 Entre los dioles preferentes, que se pueden emplear como líquidos reactivos, se encuentran los glicoles de la fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, donde n es igual a 2-10, los glicoles de las fórmulas $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ y $\text{HO}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_n\text{H}$, donde n significa 1 hasta 40, tales como etilenglicol, butandiol, propilenglicol, di- y polietilenglicol, di- y polipropilenglicol. Además, 15 2,2-dimetil-1,3-propandiol, 2,2-diethyl-1,3-propandiol, 3-metil-1,5-pentandiol, N-metil- y N-etil-dietanolamina, 4,4'-metilenbisciclohexanol, 4,4'-isopropilidenebisciclohexanol y los distintos xilenodiolos, alcoholes hidroximetilfenéticos, propanoles hidroximetilfenéticos y dioles heterocíclicos tales como 1,4-piperazindietanol y similares. Los dioles preferentes comprenden el 2-metil-2-etil-1,3-propandiol, 2-etil-1,3-hexandiol y 2,2-dimetil-3-hidroxi-propil-2,2-dimetil-3-hidroxi-propionato y similares.

25 Como trioles preferentes sean mencionados el trimetilolpropano, trimetiloletano, glicerina, 1,2,4-butantriol, 1,2,6-hexantriol y similares y también las lactontrioles a base de trimetilolpropano y caprolactona. Poliéteres adecuados como diluyentes reactivos se pueden obtener por reacción de polioles tales como sacarosa, sorbita, glicerina o polioles 30 similares, preferentemente con hasta unos 10 átomos de carbo-

no y un óxido alquilénico, tal como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, y similares, o una mezcla de estos óxidos. Los poliéteres que contienen grupos hidroxilo obtenidos se pueden modificar, en caso dado, con anhídridos de ácido carboxílico o ácidos carboxílicos. Si en la reacción de los polioles tales como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol o polioles similares, se trabaja con ácidos dicarboxílicos tales como ácido succínico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetracloroftálico u otros ácidos dicarboxílicos con hasta unos 12 átomos de carbono, o bien con anhídridos de ácido carboxílico derivado de estos compuestos con un exceso molar en poliol, entonces se obtienen poliésteres con grupos hidroxilo libres, que, asimismo, se pueden emplear como diluyentes reactivos.

Los copolímeros que contienen grupos hidroxilo obtenidos según el procedimiento de la presente invención se caracterizan por una viscosidad especialmente baja de sus soluciones. La heterogeneidad molecular de los preparados se determinó con ayuda de la cromatografía de permeación de gel (GPC) en estirogeles con THF como eluyente. Aquí se determinan, después de establecer una relación de graduación universal (según Z. Grubisic, P. Rempp y H. Benoit, J. Polymer Sci., Parte B, Polymer Letters 5 (1967) 753) de la distribución de los cromatogramas, los valores medios del peso molecular M_w y M_n . La dispersión axial dependiente del aparato de medición empleado de las sustancias molecularmente unitarias se determinó en compuestos tales como estearato de glicerina y se consideró en la evaluación.

Los productos obtenidos según el procedimiento de

la presente invención tienen heterogeneidades (M_w/M_n) - 1 de 0,5 - 1,5, preferentemente 0,5 - 1,0. Los polímeros se pueden modificar a continuación de la polimerización, antes de retirar los monómeros residuales y los disolventes según procedimientos conocidos, por ejemplo, por reacción con glicidos o glicidésteres, anhídridos de ácido carboxílico, tales como anhídrido de ácido ftálico, por esterificación o reesterificación con ácidos carboxílicos o bien carboxilatos, tales como ácido benzóico, ácido etilhexánico, ácido grasos o ácido oléico. Mediante esta modificación se pueden mejorar determinadas propiedades tales como compatibilidad con los pigmentos, adhesión y estabilidad a los alcalis.

Las resinas se liberan a continuación de su obtención y una eventual modificación a temperaturas de 140 - 200°C de los componentes volátiles. Esto se puede realizar bien bajo presión normal en evaporadores de tubos serpentín mediante soplado de un gas inerte, tal como nitrógeno o vapor de agua en cantidades de 0,1 - 1 m³ por 1 kg de fusión de resina o en vacío en aparatos de evaporación tales como evaporadores de película de caída, evaporadores de capa delgada, evaporadores de tornillo, evaporadores de destensión o evaporadores de pulverización. La fusión de resina líquida, aún caliente, se puede mezclar, en caso dado, en forma continua o discontinua en una ulterior etapa del procedimiento con 20 a 500 partes en peso de uno o de varios diluyentes reactivos por 100 partes en peso de polímero. La mezcla se efectúa en tornillos mezcladores, amasadores, rodillos, en calderas provistas de agitador o, preferentemente, en tubos con elementos que fomentan la mezcla.

A las mezclas se les pueden agregar los aditivos

para lacas usuales tales como agentes de fluidez a base de éster de celulosa, oligoalquilacrilatos, aceites de silicona, plastificantes tales como ésteres de ácido fosfórico, éster de ácido ftálico, o éster de ácido adípico, aditivos controla-
5 dores de la viscosidad, tales como bentonita y éster de ácido silícico, agentes de matización, aceleradores del endurecimiento, tales como manganeso, naftenatos de plomo o de cobalto, así como aceleradores de estaño, sales de calcio, bases
10 tales como diazabicyclooctano, ácidos tales como ácido fosfórico, ácido clorhídrico etanólico, ácido tartárico o ácido cítrico, en cantidades de 0,1 - 30 % en peso, referido a la mezcla de diluyente reactivo de resina. Mediante la dilución
15 con los disolventes de laca conocidos, tales como aromatos, benzinas, ésteres, cetonas, alcoholes, glicolésteres a contenidos en sólidos de un 60 a 80 % en peso, se pueden graduar las viscosidades necesarias para la pulverización.

Para la reticulación de las mezclas de aglutinante ricas en sólidos de la presente invención se pueden emplear di- o poliisocianatos o resinas de aminoplasto.

20 Los di- o bien poliisocianatos se emplean, de manera que por un grupo hidroxilo en la mezcla de aglutinante correspondan 0,2 - 5 grupos isocianato. Los grupos isocianato en exceso pueden contribuir por endurecimiento bajo humedad, asimismo, a la reticulación. Se pueden emplear poliisocianatos
25 alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, tales como hexametilendiisocianato, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, isoforondiisocianato, 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, toluilendiisocianato, o-, m- y p-xililendiisocianato, 4,4'-diisocianatodifenilmetano ó 1,5-naftilendiisocianato, los isocianatos ocultos o sus mezclas. Asimismo se pueden emplear
30

poliisocianatos con estructuras isocianurato o alofanato. Antes del empleo para la reticulación de las mezclas de aglutinantes se pueden hacer reaccionar los poliisocianatos, en caso dado con un defecto de compuestos polihidroxi, tales como agua, glicoles, polialquilenglicoles, neopentilglicol, glicerina, trimetilolpropano, hexantiol o resinas alquídicas.

Como resinas de aminoplasto adecuadas entran en consideración los conocidos productos de reacción de aldehidos, especialmente formaldehido, con sustancias que llevan varios grupos amino o amido, tales como, por ejemplo, melamina, úrea, N,N'-etilenúrea, diciandiamida o benzoguanamina.

Los copolímeros obtenidos según la presente invención se pueden emplear en combinación con di- o poliisocianatos, resinas de aminoplasto u otros componentes que reaccionen con los grupos hidroxilo o bien carboxilo del copolímero para la obtención de aglutinantes de laca, que, a su vez, pueden servir para la obtención de revestimientos, recubrimientos o impregnaciones sobre metal, madera, mampostería, hormigón, vidrio, cerámica, materiales sintéticos o materiales textiles, inclusive el papel.

Un terreno de empleo especialmente preferente para los aglutinantes obtenidos de las resinas de acrilato de la presente invención es el lacado de cobertura de automóviles, destacándose las lacas por un llenado especial, alto brillo y excelente estabilidad a los agentes atmosféricos.

Las indicaciones de porcentos en los ejemplos se refieren al peso, siempre que no se indique otra cosa.

Los pesos molares se determinaron con ayuda de la osmometría de presión de vapor, el contenido en nitrógeno según Dumas.

Ejemplo 1:

En una caldera provista de agitador de 40 l de capacidad se introducen 5 l de tolueno. El aire se sustituye por nitrógeno y el tolueno introducido se calienta a 100°C. A 100 ± 2°C se bombea una solución de 6,3 kg de metacrilato de butilo, 2,7 kg de 2-hidroxietilmetacrilato y 1 kg de azoisobutironitrilo en 16 l de tolueno a una velocidad de 4 l/h. La solución de reacción se sigue agitando durante 1 una a 100°C. A continuación, se retira en vacío el disolvente, los monómeros residuales y el dinitrilo del ácido tetrametilsuccínico.

Rendimiento: 9,35 kg = 97,5 % de la teoría

Indice OH = 117

Contenido en nitrógeno 1,8 %

Indice de acidez = 2,8

M_n = 1590

M_{GPC} = 0,6

Viscosidad 70 % en glicolacetato de etilo 53 Poise a 25°C.

Ejemplos 2 - 6:

280 g de estireno, 170 g de acrilato de butilo, 220 g de 2-hidroxietilmetacrilato, 7 g de ácido acrílico y 100 g de azoisobutironitrilo se disuelven en tanto tolueno, de manera que el volumen total ascienda a 3 litros. Esta solución se gotea en el transcurso de 3 horas a velocidad constante en 500 cc sobre el tolueno calentado a la temperatura de reacción. Se sigue agitando durante una hora y el disolvente, los monómeros residuales así como el dinitrilo del ácido tetrametilsuccínico se retiran en vacío.

Tabla 1

Ejemplo	2	3	4	5	6	
5	Temperatura [°C]	110±2 ⁰	105±1	100±1	95±1	90±1
	Rendimiento [g]	645	638	630	608	603
	Transformación [Mol %]	86,5	85	84	81	80,4
	Indice OH	123	124	127	124	130
	Indice de acidez	7,3	7,8	6,7	7,1	6,5
10	Contenido en nitrógeno %	2,0	2,1	2,3	2,1	2,3
	M _n	1470	1350	1300	1180	1230
	Viscosidad (Poise)	32	23	33	30	35
15	Solución al 70 % en peso en glicol acetato de etilo a 25°C	0,8	0,65	0,6	0,7	0,85
	U _{GPC}					

Ejemplos 7 - 15:

20 En un matraz de vidrio de 4 litros de capacidad se calientan 250 cc de isobutanol y 250 cc de tolueno a 100°C. A esta temperatura ±2°C se gotean las soluciones de la composición indicada en la tabla 2 en el plazo de 3 horas en forma igualada bajo exclusión de aire. Se sigue agitando durante 25 una hora a 100°C y en vacío se retira el disolvente, el monómero residual y el dinitrilo del ácido tetrametilsuccínico.

Ejemplo	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Estireno (g)	400	150	280	280	300	300			
Metacrilato de metilo (g)						190			75
Acrilato de butilo (g)	400	300	170	170	150	100	305	100	100
2-hidroxietilmetacrilato (g)	400	200	220	220	220	200	300	200	200
Acido acrílico (g)	30								
Acido metacrílico (g)	50								
Acido itacóico (g)			8						
Acido maléico (g)				9					
Semiéster isobutílico de ácido maléico (g)					60				
Semiéster etilhexílico de ácido maléico (g)						150			
Azoisobutironitrilo (g)	180	100	100	100	100	100	100	150	150
Tolueno (ml)	750	1000	1800	1000	1000	1000	2200	1500	1500
Isobutanol (ml)	750	1000	200	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Rendimiento (g)	1185	726	640	670	700	740	777	352	397
Transformación (mol-%)	88,5	95,5	87	90,5	88,7	91,5	91,5	90,3	85,5
Índice OH	143	124	140	140	126	109	145	206	173
Índice de acidez	16	41	9	10	24	40	2	3	2
Contenido en nitrógeno %	2,2	2,1	2,3	1,9	2,1	2,0	1,8	4,5	4,3

Ejemplo	7	8	9	10	11	12
Estireno (g)	400	150	280	280	300	300
Metacrilato de metilo (g)						100
Acrilato de butilo (g)	400	300	170	170	150	
2-hidroxiethylmetacrilato (g)	400	200	220	220	220	200
Acido acrílico (g)	30					
Acido metacrílico (g)		50				
Acido itacóico (g)			8			
Acido maléico (g)				9		
Semiéster isobutílico de ácido maléico (g)					60	
Semiéster etilhexílico de ácido maléico (g)						150
Azoisobutironitrilo (g)	180	100	100	100	100	100
Tolueno (ml)	750	1000	1800	1000	1000	1000
Isobutanol (ml)	750	1000	200	1000	1000	740
Rendimiento (g)	1185	726	640	670	700	91
Transformación (mol-%)	88,5	95,5	87	90,5	88,7	109
Indice OH	143	124	140	140	126	40
Indice de acidez	16	41	9	10	24	
Contenido en nitrógeno %	2,2	2,1	2,3	1,9	2,1	2

7	8	9	10	11	12	13	14	15
400	150	280	280	300	300			
						190		75
400	300	170	170	150	100	305	100	100
400	200	220	220	220	200	300	200	200
30								
	50							
		8						
			9					
				60				
					150			
180	100	100	100	100	100	100	150	150
750	1000	1800	1000	1000	1000	2200	1500	1500
750	1000	200	1000	1000	1000		1000	1000
1185	726	640	670	700	740	777	352	397
88,5	95,5	87	90,5	88,7	91,5	91,5	90,3	85,5
143	124	140	140	126	109	145	206	173
16	41	9	10	24	40	2	3	2
					2,0	1,8	4,5	4,3
2,2	2,1	2,3	1,9	2,1				

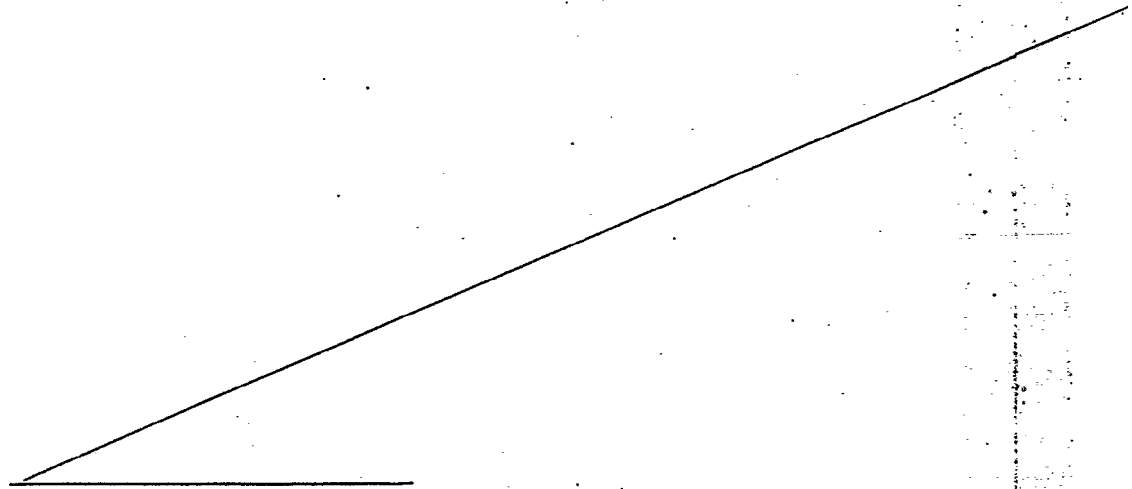
Ejemplo	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Viscosidad al 70 % en AGA*) (Poise) a 25°C	37	43	46	80	82	75	37	7	5
Peso molecular M_n	1285	1110	1040	1255	1020	950	1350	510	540
U_{GPC}	0,7	0,65	0,60	0,85	0,75	0,80	0,65	0,55	0,60

*) AGA = glicolacetato etílico



Ejemplo	7	8	9	10	11	12
Viscosidad al 70 % en AGA *) (Poise) a 25°C	37	43	46	80	82	75
Peso molecular M_n	1285	1110	1040	1255	1020	950
U_{GPC}	0,7	0,65	0,60	0,85	0,75	0,80

*)



9	10	11
46	80	82
1040	1255	1020
0,60	0,85	0,75

12	13	14	15
75	37	7	5
950	1350	510	540
0,80	0,65	0,55	0,60

*) AGA = glicolacetato etílico

Ejemplo 16:

Polimerización en solución continua:

La polimerización se efectúa en un reactor de depósito con agitador helicoidal y envolvente de enfriamiento o bien de calefacción. Con ayuda de un palpador de la temperatura así como de un regulador del calentamiento y enfriamiento e intercambiadores térmicos para el aceite transmisor de calor se mantiene la temperatura interior del depósito de reacción en $105 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

El reactor se llena con tolueno/isobutanol 1 : 1. Con ayuda de una bomba de engranajes se dosifica la mezcla de monómeros de 20,9 partes de estireno, 16,7 partes de hidroximetilacrilato, 12,6 partes de 2-etilhexilacrilato, 0,6 partes de ácido metacrílico, 7,5 partes de azoisobutironitrilo, 21 partes de tolueno y 21 partes de isobutanol a una velocidad de 0,66 de volumen de la caldera por hora desde arriba en el recipiente de reacción. Simultáneamente se extrae con una segunda bomba de extracción tanta solución de reacción, de manera que el nivel de llenado en el reactor se mantenga constante. La solución de reacción se libera en un tubo evaporador en forma continua con vapor recalentado (170°C) del disolvente, monómero residual y dinitrilo del ácido tetrametilsuccínico. Después de unas 6-8 horas el contenido en sólidos de la solución de reacción es constante.

Se obtienen entonces 92,5 % en peso de la teoría (transformación = 92 moles-%) de una resina con $M_n = 1320$, índice OH 123, índice de acidez 11 y una viscosidad de la solución al 70 % en glicolacetato de etilo a 25°C de 27 Poise. La heterogeneidad U_{GPC} se determinó en 0,80. El contenido en nitrógeno asciende a un 1,9 %.

Ejemplo 17:

Si análogo al ejemplo 16 se polimeriza una mezcla de 37 partes de metilmetacrilato, 18 partes de hidroxietilmetacrilato, 5 partes de metilacrilato, 15 partes de azoisobutironitrilo, 20 partes de tolueno y 20 partes de isobutanol, se obtiene, después de alcanzar el estado estacionario en un rendimiento del 91 % (transformación = 90,5 moles-%), una resina con el peso molecular $M_n = 890$, índice OH 127, índice de acidez 3 y una viscosidad de la solución al 70 % en peso en glicolacetato de etilo a 23°C de 18 Poise. La heterogeneidad U_{GPC} se determinó en 0,7. El contenido en nitrógeno asciende a un 3,1 %.

Ejemplos 18 - 21:

Polimerización en sustancia continua:

El aparato del ejemplo 16 y 17 se llena en un 30 % en volúmen con tolueno. A $96 \pm 1^\circ\text{C}$ se dosifica igualmente desde arriba la suspensión de monómero-iniciador desde un depósito agitado con ayuda de una bomba de engranajes a una velocidad de 0,66 volúmen del reactor/hora. Tan pronto como esté lleno el reactor se extrae la fusión de resina con ayuda de otra bomba de engranajes tan rápidamente, de manera que el nivel de llenado se mantenga constante. Los monómeros residuales, los productos de descomposición del iniciador e inicialmente, también, tolueno se extraen por soplado en un tubo evaporador en forma continua con vapor recalentado (unos 170°C). Después de unas 6 horas la resina que sale del reactor prácticamente ya no contiene tolueno. Los rendimientos y características indicados en la tabla 3 se refieren a muestras que se tomaron después de más de 8 horas de trabajo.

Tabla 3

Ejemplo	18	19	20	21
Estireno	42	40		
Acrilato de butilo	25	25		
5 Metacrilato de butilo			70	
Metacrilato de metilo				70
2-hidroxietilmetacrilato	33	33		
2-hidroxipropilmetacrilato			30	
10 1,4-butandiolmonoacrilato				30
Acido acrílico	1			
Acido metacrílico		6		
Azoisobutironitrilo	15	15	16	15
15 Rendimiento	102	104	98	102
Transformación (mol-%)	92,8	92	89	93,5
Indice OH	128	125	116	112
Indice de acidez	10	30	5	3
20 Contenido en nitrógeno % en peso	2,0	1,9	2,0	1,8
Viscosidad *) (Poise)	30	40	42	35
Peso molecular M_n	1350	1400	1370	1290
U_{GPC}	0,95	0,85	1,05	0,90

25 *) = Solución al 70 % en peso en glicolacetato de etilo a 25°C.

Ejemplo 22

Una solución de 410 g de estireno, 250 g de acrilato de butilo, 330 g de metacrilato de hidroxietilo, 10 g de ácido acrílico y 190 g de peróxido benzóilico en 1200 g de xi

lento se gotea bajo agitación a $115 \pm 2^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de 1 l/h a 500 g de xileno. Se sigue agitando durante una hora a $115 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Después de separar por destilación los componentes volátiles se obtienen 1040 g 93 % de la teoría de resina de acrilato. (Transformación de monómeros 92,5 moles-%).

5 Índice OH = 128
Índice de acidez = 17
 $M_n = 985$
 $U_{\text{GPC}} = 0,95$

10 Viscosidad: al 70 % en glicolacetato de etilo = 18 Poise a 25°C .

Ejemplo 23

Una solución de 410 g de estireno, 250 g de acrilato de butilo, 330 g de hidroxietilmetacrilato, 10 g de ácido acrílico y 200 g de peroxoato terc.butílico en 1 kg de n-butanol se gotea bajo agitación en el plazo de 3 horas igualmente a 500 cc de n-butanol hirviendo (118°C). Después de seguir agitando durante una hora a 118°C se separan los componentes volátiles por destilación en vacío.

15 Rendimiento = 1053 g 91 % de la teoría. (Transformación de monómeros 90 moles-%)

20 Índice OH = 147
Índice de acidez = 12,0
 $M_n = 1380$
 $U_{\text{GPC}} = 0,75$

25 Viscosidad: al 70 % en glicolacetato de etilo = 65 Poise a 25°C .

Ejemplo 24

Una solución de 410 g de estireno, 250 g de acrilato de butilo, 330 g de hidroxietilmetacrilato, 10 g de ácido acrílico y 250 g de dicitclohexilpercarbonato en 1200 g de isobutanol se gotea bajo agitación a $85 \pm 2^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de 1 l/h a 500 cc de isobutanol. Después de seguir agitando durante una hora a 85°C se separan los componentes volátiles por destilación en vacío.

Rendimiento 1033 g 88 % de la teoría. (Transformación de monómeros 87 moles-%)

Índice OH = 135

Índice de acidez = 11,2

M_n = 1390

U_{GPC} = 0,8

Viscosidad al 70 % en glicolacetato de etilo = 70 Poise a 25°C .

Ejemplo 25

En una caldera de VA de 40 l de capacidad se introducen 5 kg de tolueno y 5 kg de isobutanol y se calienta hasta hervir (100°C). Con ayuda de una bomba de engranajes se dosifica en el transcurso de 2,5 horas una mezcla de 3,75 kg de estireno, 3,0 kg de hidroxietilmetacrilato, 1,2 kg de ácido acrílico, 4,5 kg de versaticato de glicidilo, 2,55 kg de metacrilato de metilo y 1,8 kg de azoisobutironitrilo, y esto en forma igualada. A continuación se sigue agitando durante 10 horas a 100°C y, después, se separan por destilación los componentes volátiles, finalmente bajo vacío.

Rendimiento: 14,85 kg 93 % de la teoría. (Transformación 92 moles-%)

Indice OH = 170

Indice de acidez = 11,3

$M_n = 1535$

5 Viscosidad: al 70 % en glicolacetato de etilo = 36 Poise a 25°C.

Ejemplo comparativo 1 (cantidad de catalizador empleada inferior a un 6 % en peso).

10 1) Análogo al ejemplo 4 se disuelven 280 g de estireno, 170 g de acrilato de butilo, 220 g de hidroxietilmetacrilato, 7 g de ácido acrílico y 6,8 g de azoisobutironitrilo (1 % en peso, referido a los monómeros) en tanto tolueno, de manera que el volumen total ascienda a 3 litros. Esta solución se gotea en el transcurso de 3 horas a velocidad constante a 500 cc de tolueno calentado a 100°C. Se sigue agitando durante 15 horas a 100°C. A continuación se retiran en vacío los componentes volátiles.

Rendimiento: 462 g = 68 % de la teoría. (Transformación = 68 moles-%)

Indice OH = 188

20 Indice de acidez = 11,0

Contenido en nitrógeno = 0,2 %

$M_n = 12\ 400$

$U_{GPC} = 1,55$

25 Viscosidad al 70 % en glicolacetato de etilo 3000 Poise a 25°C.

Este ejemplo comparativo muestra que al emplear menos de la cantidad de catalizador reivindicada se obtienen productos con pesos moleculares promedios considerablemente superiores a como reivindicado, con una transformación inferior a 80 moles-%, una viscosidad demasiado alta y una hetero

30

geneidad grande.

Ejemplo comparativo 2 (catalizador empleado menos de un 6 % en peso).

5 2) 280 g de estireno, 170 g de acrilato de butilo, 220 g de hidroxietilmetacrilato, 7 g de ácido acrílico y 34 g de azobisisobutironitrilo (5 % en peso, referido al monómero) dan, bajo las condiciones del ejemplo comparativo, 1 536 g = 77 % de la teoría de polímero. (transformación 76 moles-%)

Indice OH = 157

10 Indice de acidez = 9,0

Contenido en nitrógeno = 0,8 %

$M_n = 2385$

$U_{GPC} = 1,05$

15 Viscosidad al 70 % en glicolacetato de etilo = 220 Poise a 25°C.

El ejemplo comparativo demuestra que al emplear 5 % en peso de catalizador la transformación es inferior a un 80 %. El peso molecular promedio se encuentra por encima de 2000 y la viscosidad de la solución al 70 % en glicolacetato de etilo es muy superior a 100 Poise, de manera que de 20 ésto ya no se pueden preparar aglutinantes para lacas pulverizables con más de un 60 % en peso de contenido en sólidos.

Ejemplo comparativo 3 con relación a la publicación alemana DAS 1 121 811.

25 Se trabajó según el ejemplo 6 de la publicación alemana DAS 1 121 811:

3000 g de etilenglicolmonometiléter y 20,5 g (6,5 % en peso referido a los monómeros) de 2-mercaptoetanol se calen

taron bajo reflujo. Después se agregó en una sola vez una solución de 210 g de metacrilato de butilo y 108 g de metacrilato de hidroxietilo en 200 g de etilenglicolmonometiléter. Tan pronto como la mezcla volvió a hervir (125°C) se goteó, en el transcurso de 5 horas, una mezcla de 50 g de una solución al 50 % de peracetato terc.butílico en benceno y 200 g de etilenglicolmonometiléter, y esto en forma igualada. Después de seguir agitando durante una hora a 125°C se retiraron en vacío los componentes volátiles. A pesar de ello, tenía el producto un intenso olor a 2-mercaptoetanol.

Rendimiento: 307 g 86 % de la teoría. (Transformación de monómero + regulador 85 moles-%)

Indice OH = 168

Indice de acidez = 1,0

$M_n = 920$ (Osmómetro de presión de vapor)

$U_{GPC} = 6$ (El cromatograma de gel posee dos máximas independientes)

Viscosidad: al 70 % en glicolacetato de etilo = 20 Poise a 25°C.

Según la publicación alemana DAS 1 121 811 se obtienen, en efecto, productos con un peso molecular medio bajo y con baja viscosidad (de la solución al 70 % en glicolacetato de etilo) y esto en rendimiento satisfactorio, pero el producto final tiene un intenso olor desagradable a 2-tioetanol.

Ante todo, es, sin embargo, la heterogeneidad molecular del polímero superior a 6.

Ejemplos de aplicación I - XXI

Las cantidades de los distintos componentes indicados en las tablas 4 y 5, con excepción del componente isocianato, se mezclan intensamente. Las mezclas así obtenidas tienen

5 todas un tiempo de salida según DIN 53 211, tobera de 4 mm, de 25 segundos. Después de introducir y agitar el componente isocianato se pueden pulverizar las mezclas con las instalaciones de lacado usuales. El tiempo de elaboración es de 3-4 horas.

Explicaciones respecto a las tablas 4 y 5:

AGA = glicolacetato de etilo,

10 Producto A = resina alquídica de aproximadamente un 20 % de ácido α -etilhexancarboxílico, 40 % de trimetilolpropano, 30 % de ácido ftálico, 8 % de ácido adípico y 2 % de ácido maléico

Producto B = producto de reacción de 1 mol de trimetilolpropano y 6 moles de óxido propilénico,

15 Producto C = copolímero de un 70 % de 2-etilhexilacrilato y 30 % de acrilato de etilo,

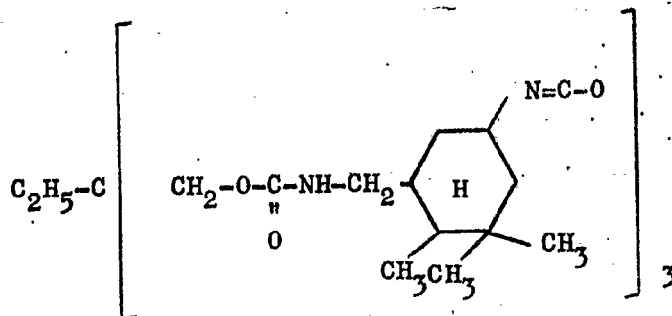
Dureza de péndulo I después de un secado de 30 minutos a 80°C

Dureza de péndulo II después de un envejecimiento durante 24 horas a 60°C

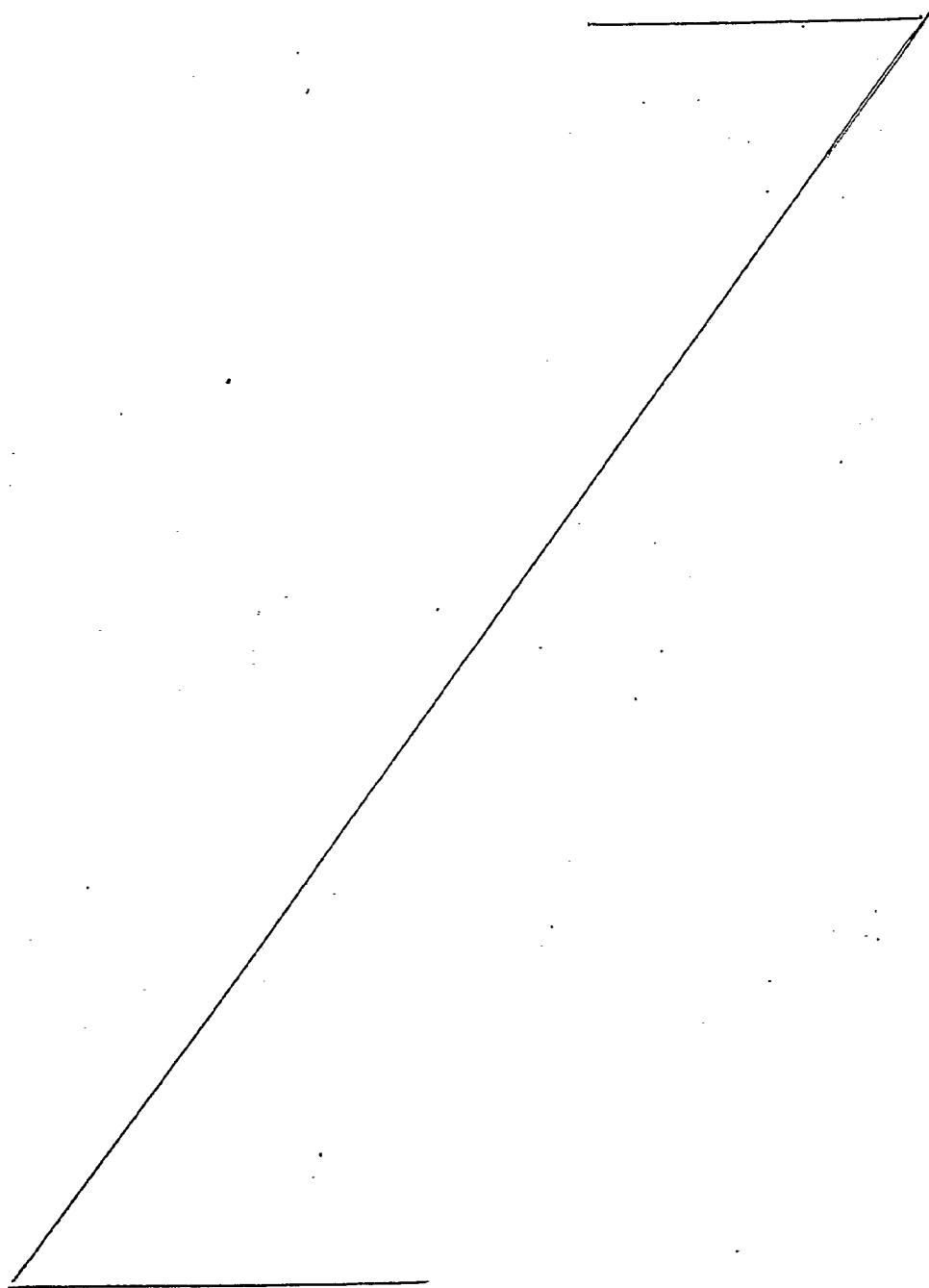
20 Deformabilidad (profundización según Erichsen) determinado en películas de laca de 50 μ de espesor después de un envejecimiento durante 24 horas a 60°C

Producto D = poliisocianato biuret con 3 grupos isocianato, obtenido por reacción de diisocianato hexametilénico con terc.butanol

25 Producto E = prepolímero de trimetilolpropano e isofoforondiisocianato de la fórmula idealizada



Producto F = poliisocianato de aproximadamente un 80 % de toluilendiisocianato, 14 % de trimetilolpropano y 6 % de butandiol-1,4.



TAFLA 4

*) Preparación del corte de rejilla:
el enjuiciamiento de los cortes
de rejilla se efectúa según DIN
53230

Ejemplo de aplicación	I	II	III	IV	V	VI	VII
Resina del ejemplo 1, al 80 % en AGA (g)	125	100	62,5	100	62,5	62,5	62,5
Resina del ejemplo 7, al 80 % en AGA (g)		20					
2-etilhexandiol-1,3 (g)			66,8		66,8	66,8	66,8
Producto A, al 75 % en xileno (g)				20			
Producto B (g)							
TiO ₂ Tipo R-KB-D (g)	66	87	72	75	87	79	73
Zn-octoato al 10 % en xileno (g)	5	7	6	6	7	6	6
Producto C al 1 % en AGA (g)	6,5	8,5	7	7,5	8,5	8	7,5
AGA (g)	67	51	50	34	52	76	37
Producto D (g)	32,5	74	43	50,5			47
Producto E al 67 % en AGA/xileno 1 : 1 (g)					108,5		
Producto E al 75 % en acetato de etilo (g)						77	
Contenido en sólidos (% en peso)	66	75	70	77	66	63	68
Dureza de péndulo I según DIN 53 157 (seg.)	50	105	120	24	186	200	137
Dureza de péndulo II según DIN 53 157 (seg.)	126	151	154	78	200	200	180
Grado de secado I según DIN 53 156 (horas)	25	35	10	35	1,5	1,5	10
Deformabilidad según DIN 53 156 (mm)	8,3	8,5	8,5	8,3	0,5	1,6	8,2
Corte de rejilla según DIN 53 151 *)	0	0	0	0	4	4	0

TABLA 4

Ejemplo de aplicación	I	II	III	IV
Resina del ejemplo 1, al 80 % en AGA (g)	125	100	62,5	100
Resina del ejemplo 7, al 80 % en AGA (g)				
2-etilhexandiol-1,3 (g)		20		
Producto A, al 75 % en xileno (g)			66,8	
Producto B (g)				20
TiO ₂ Tipo R-KB-D (g)	66	87	72	75
Zn-octoato al 10 % en xileno (g)	5	7	6	6
Producto C al 1 % en AGA (g)	6,5	8,5	7	7,
AGA (g)	67	51	50	34
Producto D (g)	32,5	74	43	50,
Producto E al 67 % en AGA/xileno 1 : 1 (g)				
Producto E al 75 % en acetato de etilo (g)				
Contenido en sólidos (% en peso)	66	75	70	77
Dureza de péndulo I según DIN 53 157 (seg.)	50	105	120	24
Dureza de péndulo II según DIN 53 157 (seg.)	126	151	154	78
Grado de secado I según DIN 53 156 (horas)	25	35	10	35
Deformabilidad según DIN 53 156 (mm)	8,3	8,5	8,5	8,
Corte de rejilla según DIN 53 151 *)	0	0	0	0

II	III	IV	V	VI	VII
00	62,5	100	62,5	62,5	
					62,5
20	66,8		66,8	66,8	66,8
		20			
37	72	75	87	79	73
7	6	6	7	6	6
8,5	7	7,5	8,5	8	7,5
11	50	34	52	76	37
4	43	50,5			47
			108,5		
				77	
5	70	77	66	63	68
5	120	24	186	200	137
1	154	78	200	200	180
5	10	35	1,5	1,5	10
3,5	8,5	8,3	0,5	1,6	8,2
0	0	0	4	4	0

*) Preparación del corte de rejilla:
 el enjuiciamiento de los cortes
 de rejilla se efectúa según DIN
 53230

TABLA 5

Ejemplo de aplicación	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI
Resina de acrilato del ejemplo	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Resina de acrilato al 80 % en AGA (g)	125	125	125	125	125	125	100	100	125	125	125	125	125	125
TiO ₂ R-KB-D (g)	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66
Zn-octato al 10 % en xileno (g)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Producto C al 1 % en AGA (g)	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6
AGA (g)	68	76	103	98	96	60	16	0	30	9	43	72	67	57
Producto D (g)	39	44,5	44,5	40	34,5	46	52	44	38,5	40	41	40	36,5	35,5
Contenido en sólidos (% en peso)	66	65	60	60	60	68	80	85	75	81	72	65	66	68
Grado de secado I (horas)	7	12	12	9	6	20	12	14	12	20	12	9	25	20
Deformabilidad (mm)	8,9	8,6	8,6	8,1	8,6	8,8	8,6	9,1	8,4	7,8	8,5	8,3	8,3	7,9
Corte de rejilla	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1

TABLA 5

Ejemplo de aplicación	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
Resina de acrilato del ejemplo	8	9	10	11	12	13	14
Resina de acrilato al 80 % en AGA (g)	125	125	125	125	125	125	100
TiO ₂ R-KB-D (g)	66	66	66	66	66	66	66
Zn-octoato al 10 % en xileno (g)	7	7	7	7	7	7	7
Producto C al 1 % en AGA (g)	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6
AGA (g)	68	76	103	98	96	60	16
Producto D (g)	39	44,5	44,5	40	34,5	46	52
Contenido en sólidos (% en peso)	66	65	60	60	60	68	80
Grado de secado I (horas)	7	12	12	9	6	20	12
Deformabilidad (mm)	8,9	8,6	8,6	8,1	8,6	8,8	8,6
Corte de rejilla	0	0	1	0	0	0	0

<u>XIII</u>	<u>XIV</u>	<u>XV</u>	<u>XVI</u>	<u>XVII</u>	<u>XVIII</u>	<u>XIX</u>	<u>XX</u>	<u>XXI</u>
13	14	15	16	17	18	19	20	21
125	100	100	125	125	125	125	125	125
66	66	66	66	66	66	66	66	66
7	7	7	7	7	7	7	7	7
6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6
60	16	0	30	9	43	72	67	57
46	52	44	38,5	40	41	40	36,5	35,5
68	80	85	75	81	72	65	66	68
20	12	14	12	20	12	9	25	20
8,8	8,6	9,1	8,4	7,8	8,5	8,3	8,3	7,9
0	0	0	0	1	0	0	0	1

NOTA .-

5 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, bajo el número P 24 60 329.0, de fecha de 20 de diciembre de 1.974, acogiéndose 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 UNA RESINA ACRILICA; caracterizándose por lo siguiente:

15 1.- Procedimiento para la obtención de una resina acrílica de unidades copolimerizadas de

- 20 A) 10 a 50 partes en peso de un hidroxialquiléster del ácido acrílico o del ácido metacrílico con 2 a 4 átomos de carbono en el resto hidroxialquilo, o de sus mezclas;
- 25 B) 0 a 80 partes en peso de estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno, p-cloroestireno, o-, m- o p-metilestireno, p-terc.butilestireno o metilmetacrilato o sus mezclas;
- 30 C) 10 a 90 partes en peso de un acrilato con 1 - 12 átomos de carbono en el resto alcohol o de un metacrilato con 2 - 12 átomos de carbono en el resto alcohol o de sus mezclas;
- D) 0 a 50 partes en peso de un ácido mono- o dicarboxílico α, β -monoolefínicamente insaturado con 3 - 5 átomos de carbono, o de un semiéster de ácido maléico con 2 - 14 átomos de carbono en el resto alcohol, o de sus mezclas, o bien de sus productos de reacción con un compuesto monoglicídico,

ascendiendo la suma de las partes en peso A hasta D a 100, y quedando excluída la combinación de A + D, mediante copolimerización radical en masa o en un disolvente orgánico, caracterizado porque los monómeros A hasta D se polimerizan a temperaturas de 80 a 120°C, no debiéndose sobrepasar o quedar por debajo de la temperatura seleccionada en, como máximo, 2°C, en presencia de 6 a 50 % en peso, referido a la mezcla monómera, de un iniciador que térmicamente se descompone en radicales, con un tiempo de valor medio de 0,5 a 100 minutos a 80 - 120°C hasta una transformación de, como mínimo, 80 moles-% y máximo 98 moles-%.

2.- Procedimiento para la obtención de una resina acrílica, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 40 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 DIC. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. RÓMEZ ACEB3 Y MODET
Firmador: L. García Fernández

