



ESPAÑA

ES (11) NUMERO (12) A2  
(21) 446773  
(22) 7-4-76

1er. CERTIFICADO DE ADICION

P.- 62.230

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 14574/75	(32) FECHA 9-4-75 16 FEB. 1977	(33) PAIS Gran Bretaña
--	--------------------------------------	---------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	(51) PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA DA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCIÓN  
MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 426.026, solicitada el 7 de Mayo de 1.974, por: "Un procedimiento para la preparación de copolímeros de compuestos vinílicos y otros compuestos monoetilenicamente insaturados"

(71) SOLICITANTE (S)  
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda.

(72) INVENTOR (ES)  
Eduard Maria Anthonius Alphonsus Joseph VAN ACKER y Geert Johannes Maria BIJL.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE  
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ

POOR  
QUALITY

La invención se refiere a un procedi-  
miento de copolimerización en masa, inducida por radi-  
cales libres, de ciertos compuestos etilénicamente insa-  
turados, y al uso de tales copolímeros. La invención  
5 proporciona una mejora sobre el procedimiento descrito  
en la solicitud de patente española principal N<sup>o</sup>  
426.026, en relación con la aplicación de los copoli-  
meros para fines de recubrimiento, en particular, en  
dispersiones no acuosas.

10 Para la finalidad de la presente so-  
licitud, la solicitud española 426.026 describe un pro-  
cedimiento para la copolimerización en masa de ciertos  
compuestos monoetilénicamente insaturados, designados  
como (A), (B), (C), (D), (E) y (F) (todos ellos como  
15 se definen aquí en lo que sigue), a temperaturas por en-  
cima de 150°C, en la cual la adición gradual del compo-  
nente (B), un hidrocarburo vinil-aromático, es esencial  
para regular la velocidad de polimerización de los  
otros componentes, en particular cuando el componente  
20 (A) es un éster vinílico de ácidos monocarboxílicos sa-  
turados, como se definen aquí en lo que sigue, y en el  
cual, por lo menos parte del componente (A) y, opcional-  
mente, del componente (F), deben ser cargados previa-  
mente.

25 Se ha encontrado ahora que se puede ob-

tener un mejor comportamiento del producto, cuando de los compuestos polimerizables se carga previamente só lo el componente (F) (como se define aquí en lo que sigue), y los otros monómeros se añaden a una temperatura de reacción por encima de los 150°C, en dos etapas, como se define aquí en lo que sigue. Para uso como aglomerante en dispersiones de recubrimiento no acuosas, por ejemplo, el nuevo método permite un más alto contenido de sólidos para la viscosidad de pulverización, como resultado de la menor viscosidad de las dispersiones.

La invención se define como un procedimiento para la preparación de copolímeros de compuestos monoetilénicamente insaturados, en presencia de un iniciador formador de radicales libres, mediante copolimerización en masa de:

(A) 1 a 50 partes en peso de ésteres vi nílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados, en los que el grupo carboxilo está unido a un átomo de carbono terciario o cuaternario, y los cuales ácidos car boxílicos tienen 9 átomos de carbono por molécula, por lo menos;

(B) 1 a 60 partes en peso de un hidrocarburo vinil-aromático;

(C) 0 a 50 partes en peso de un éster,

amida y/o nitrilo de un ácido monocarboxílico insaturado etilénicamente, que tiene de 3 a 4 átomos de carbono por molécula;

5 (D) 0 a 30 partes en peso de un éster de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, que tiene de 4 a 5 átomos de carbono por molécula;

10 (E) 0 a 20 partes en peso de un ácido mono o dicarboxílico etilénicamente insaturado, o de un anhídrido del mismo, que tiene de 3 a 5 átomos de carbono por molécula, y

15 (F) 1 a 20 partes en peso de un hidrocarburo monoetilénicamente insaturado, que tiene un peso molecular mayor de 1.000; siendo la cantidad total de monómeros etilénicamente insaturados, de 100 partes en peso, procedimiento que se caracteriza porque una carga de reactor, que contiene componente (F) y, opcionalmente, parte del iniciador, se calienta hasta por lo menos 150°C, después de lo cual se añaden, gradualmente, durante 3 a 24 horas, a 20 una temperatura de reacción comprendida entre 150°C y 200°C, en una o más etapas, otros componentes monoetilénicamente insaturados y el iniciador.

25 El componente (A), como se ha definido anteriormente, deriva, preferiblemente, de ácidos monocarboxílicos que tienen de 9 a 19 átomos de carbono por

molécula y, más preferiblemente, de 9 a 11, en particular, 10.

5 Por razones de conveniencia, a tales ácidos carboxílicos se hará referencia aquí en lo que sigue como "ácidos monocarboxílicos ramificados", y a los ésteres vinílicos, como "ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados". El término "alifático" a este respecto, incluirá las acepciones de alifático acíclico, así como de cicloalifático.

10 Los ácidos monocarboxílicos ramificados pueden obtenerse por reacción de ácido fórmico o de monóxido de carbono y agua, con olefinas, en presencia de catalizadores líquidos fuertemente ácidos; las olefinas pueden ser productos obtenidos por craqueo de  
15 hidrocarburos parafínicos, tales como fracciones de aceite mineral, pudiendo estas olefinas contener olefinas acíclicas y/o cicloalifáticas, de cadena ramificada, así como de cadena recta. La reacción de tales olefinas con el ácido fórmico, o con monóxido de carbono y agua, produce una mezcla de ácidos carboxílicos,  
20 en la que el grupo carboxilo está unido, predominantemente, a un átomo de carbono cuaternario. Otros materiales de partida olefínicos son, por ejemplo, trímeros de propileno, tetrámeros de propileno y diisobutileno. Los ésteres vinílicos pueden ser preparados a  
25

partir de ácidos, por procedimientos conocidos en la técnica, por ejemplo, haciendo reaccionar los ácidos con acetileno. La cantidad de componente (A) puede ser de 10 a 50, preferiblemente de 15 a 40 y, más preferiblemente, de 15 a 30, partes en peso.

El componente (B), el hidrocarburo vinil-aromático que es un componente obligatorio en la presente invención, es, preferiblemente, un hidrocarburo monovinil-aromático, que tiene de 8 a 9 átomos de carbono por molécula, tal como el estireno, vinil-tolueno o alfa metil estireno. La cantidad de componente (B) es, preferiblemente, de 10 a 50 y, más preferiblemente, de 15 a 40, partes en peso.

Los componentes (C), (D) y (E) son opcionales en el presente procedimiento. Se pueden utilizar uno o más de ellos, por ejemplo, para una aplicación específica del polímero.

El componente (C) comprende ésteres, amidas y nitrilos, derivados de ácidos monocarboxílicos, como se ha definido anteriormente. Los nitrilos adecuados son acrilonitrilo y metacrilonitrilo; las amidas adecuadas son acrilamida, metacrilamida y los derivados hidroximetilados o alcoximetilados de las mismas, tales como los derivados hidroximetílicos y alcoximetílicos, en los que el grupo alcohol tiene de 1 a 18,

preferiblemente, de 1 a 4, átomos de carbono. Los ésteres adecuados son ésteres de los ácidos acrílico, metacrílico y crotonico, en una proporción molar 1:1 de ácido:alcohol, teniendo los alcoholes monovalentes o polivalentes de 1 a 20 átomos de carbono por molécula, tales como metanol, etanol, butanol, 2-etilhexanol, alcohol laurílico, octadecanol, etilenglicol, propilenglicol, glicidina. Se pueden utilizar mezclas de ésteres; los ésteres de ácido acrílico pueden utilizarse en cantidades de hasta 25 partes en peso, y las mezclas de ésteres de ácidos acrílico y metacrílico, en cantidades de hasta 50 partes en peso. Cantidades preferidas del componente (C) son de 5 a 50 partes en peso.

El componente (D) comprende ésteres de ácidos dicarboxílicos como se han definido anteriormente, con alcoholes monovalentes saturados que tienen, preferiblemente, de 1 a 4 átomos de carbono por molécula, tales como maleato de dimetilo, fumarato de dietilo, fumarato de dibutilo, itaconato de dietilo. Las cantidades preferidas de componente (D) son de 0 a 20 partes en peso.

El componente (E) comprende ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos etilénicamente insaturados, y anhídridos y monoésteres de los mismos, que

5 tienen de 3 a 5 átomos de carbono por molécula, ejemplos de los cuales son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico y maleato de monometilo; las cantidades preferidas son de 1 a 10 partes en peso.

10 El componente (F) es, preferiblemente, un poliisobutileno, que tiene un peso molecular (número medio, indicado como  $\bar{M}_n$ ) de desde 2.000 a 15.000, más preferiblemente, de 2.000 a 11.000; los materiales particularmente preferidos son los poliisobutilenos comerciales conocidos como "Oppanol" B 10, que tienen  $\bar{M}_n$  de aproximadamente 8.000, y "Hyvis" 2.000, que tiene  $\bar{M}_n$  de aproximadamente 5.800. Otros  
15 materiales preferidos son los poliisobutilenos comerciales conocidos como "Napvis" D 200 y "Polyvis" 200 ( $\bar{M}_n = 2.000 - 3.000$ ). ("Oppanol", "Hyvis", "Napvis" y "Polyvis" son marcas registradas). Las cantidades preferidas de componente (F) para la preparación de resinas para dispersiones no acuosas, son de 4 a 10 partes  
20 en peso.

25 Con una temperatura de reacción por encima de los 150°C se prefiere utilizar uno o más iniciadores, que tengan un periodo de vida media de, por lo menos, 0,4 horas a 150°C y, preferiblemente, de 0,6 a

1,5 más preferiblemente, de 0,6 a 1,1 horas a 150°C; ta  
les iniciadores son preferidos, particularmente, si la  
reacción de polimerización principal se efectúa entre 155  
y 170°C, por ejemplo, a 160°C. Los iniciadores de este ti  
5 po son, usualmente, peróxidos orgánicos. El período de  
vida media es el tiempo necesario para reducir en un 50%  
el contenido de oxígeno activo de una solución diluida  
de peróxido, a la temperatura indicada. Para determinar  
períodos de vida media a 150°C, el disolvente es mono-  
10 clorobenceno. Los iniciadores que pueden elegirse en el  
presente procedimiento son, por ejemplo, 2,2-di-ter.bu-  
tilperoxibutano, peróxido de dicumilo, peróxido de ter-  
butilcumilo, 1,3-bis-(ter.butil-peroxi-isopropil)bence-  
no, peróxido de di-ter.butilo, monohidroperóxido de di-  
15 isopropilbenceno, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxi-  
do de ter.butilo, y mezclas de los mismos. Sin embargo,  
se pueden utilizar, también, iniciadores de radicales  
libres de otro tipo o de otro período de vida media, ta  
les como azobis(isobutironitrilo). El iniciador prefe-  
20 rido es el peróxido de di-ter.butilo.

También se pueden utilizar reguladores  
del peso molecular; estos son, usualmente, compuestos  
mercaptánicos, tales como dodecilmercaptano, ácido mer-  
captoacético y mercaptoetanol; estos se añaden, preferi  
25 blemente, con la adición gradual de monómeros.

La polimerización se efectúa, preferi-  
blemente, en una atmósfera libre de oxígeno, por ejem-  
plo, bajo nitrógeno, y el reactor está equipado, prefe-  
riblemente, con medios adecuados para la agitación, ca-  
5 lentamiento y enfriamiento y, también, con un condensa-  
dor de reflujo para retener los componentes volátiles,  
tales como estireno.

La polimerización se puede efectuar a  
la presión atmosférica, pero, en algunos casos, puede  
10 ser aconsejable una presión inferior o superior, por  
ejemplo, para facilitar la eliminación de un disolven-  
te del iniciador, indeseable, o de otro componente.  
Los componentes volátiles (B), (C), (D) ó (E), cuando  
están presentes en pequeñas cantidades durante la po-  
15 limerización, pueden ser retenidos fácilmente mediante  
una unidad de reflujo adecuada.

A la temperatura de polimerización el co-  
polímero es un líquido que puede ser agitado fácilmente.  
Después de la polimerización, el contenido del reactor  
20 puede ser disuelto o dispersado, según se requiera, o  
descargado y enfriado; el producto enfriado solidifica  
fácilmente hasta una masa sólida homogénea; si se desea,  
el producto sólido puede ser molido y tamizado con me-  
dios convencionales, hasta un tamaño de partícula desea-  
do.  
25

La polimerización entre 150 y 200°C se puede ejecutar en una sola etapa, si se utiliza una cantidad relativamente pequeña, por ejemplo de hasta 5 partes en peso, de componente (A), o, cuando se utilizan cantidades mayores de componente (A), si se pueden tolerar en el producto de reacción unas pocas partes en peso de componente (A) libre. Sin embargo, se prefiere efectuar la polimerización por encima de 150°C en dos etapas, comprendiendo la primera etapa la adición gradual de componente (A), por lo menos parte del componente (B), iniciador y, opcionalmente, parte de los componentes (C), (D) y (E), comprendiendo la segunda etapa la adición gradual del resto del componente (B), iniciador y, opcionalmente, el resto de los componentes (C), (D) y (E).

La proporción en peso de los componentes (A) y (B) durante su adición gradual combinada es, preferiblemente, inferior a 25:1 a fin de hacer uso del efecto retardador de esta combinación para regular eficazmente la velocidad de polimerización a las temperaturas de polimerización relativamente altas utilizadas. Es conveniente añadir la mezcla o mezclas de componentes e iniciador, a una velocidad constante o variable, mediante una bomba dosificadora o mediante otros métodos, mediante los cuales se subdivide cada

etapa en etapas consecutivas, consistiendo cada una de ellas en una introducción de ciertas cantidades de monómeros e iniciador, seguida por un periodo de digestión. También es posible, desde luego, variar la composición de componentes en cada etapa, escalonada o gradualmente.

Es conveniente mezclar los componentes e iniciador que han de ser añadidos en una cierta etapa, y añadir la mezcla al reactor. También es posible añadir separadamente uno o más componentes, por ejemplo, el componente (B) se puede añadir separadamente para poder regular mejor la polimerización, cambiando la velocidad de las adiciones independientemente.

La cantidad de iniciador es, preferiblemente, de 0,5 a 5, más preferiblemente de 1 a 4% en peso de la cantidad total de monómeros. Se puede añadir a la carga del reactor original parte del iniciador, por ejemplo de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 6% en peso, pudiéndose añadir otra parte con los monómeros añadidos gradualmente, por ejemplo de 1 a 5% de su peso. Una vez que se han añadido todos los monómeros al reactor, es útil añadir tres veces una cantidad adicional de 0,1 a 0,2% en peso de iniciador, en intervalos de 30 minutos, hasta completar la polimerización. Alternativa-  
mente, puede no haber presente nada de iniciador en la

carga del reactor original, y añadir en cambio el iniciador con los monómeros gradualmente añadidos.

Los copolímeros preparados se pueden utilizar para una gran diversidad de aplicaciones.

.5

Los copolímeros que contienen 5 a 10% en peso de residuos de componente (E), pueden ser neutralizados total o parcialmente por compuestos alcalinos, preferiblemente amoníaco o aminas orgánicas y, seguidamente, ser disueltos en agua para ser utilizados como barnices o como aglomerantes para pinturas, por ejemplo, en pinturas para electrodeposición. Los copolímeros que contienen grupos ácido pueden ser utilizados, también, como componentes de reticulación en las composiciones de resinas epoxídicas. Además, en los co

10

polímeros que contienen grupos hidroxilo para curado con resinas de formaldehído, la presencia de grupos carboxilo en el polímero acelerará la reticulación y puede mejorar las propiedades de los recubrimientos curados.

15

Los copolímeros de los componentes (A), (B), (C) y (F), en los que por lo menos parte de componente (C) es un éster que contiene hidroxilo, una amida o un derivado hidroximetilado de una amida y, opcionalmente, (D) y/o (E) pueden ser utilizados como aglomerantes en composiciones de recubrimiento termoendurecibles, por ejemplo, como componente aglomerante en composicio-

25

nes de recubrimiento en polvo o en composiciones a base de disolventes (soluciones o dispersiones acuosas) con resinas de fenolformaldehido, resinas de aminoformaldehido, tales como resinas de urea-formaldehido y resinas de melamina-formaldehido (incluso si éstas tienen una escasa tolerancia a la trementina mineral) o con poliisocianatos, como agentes de curado.

Los copolímeros de los componentes (A), (B), (C) y (F) en los que por lo menos parte de (C) es un éster glicidílico y, opcionalmente, (D), pueden ser utilizados como aglomerantes en composiciones termoendurecibles, en combinación con agentes de curado para poliepóxidos, tales como aminas, ácidos policarboxílicos y/o anhídridos de ácidos policarboxílicos, tales como anhídrido ftálico, anhídrido hexahidroftálico, ácido succínico, ácido azelaico, ácido adípico, anhídrido trimelítico y poliésteres terminados por ácido, producidos por esterificación de un diol o un poliol con un exceso de un ácido dicarboxílico. Para la preparación de tales poliésteres, los dioles y polioles utilizables son: etilenglicol; 1,4-butanodiol; 1,6-hexanodiol; 1,4-ciclohexanodiol; 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano; trimetiloletano; pentaeritrita y mezclas de los mismos, y como ácidos policarboxílicos utilizables, pueden mencionarse el ácido succínico, ácido adípico, ácido aze-

laico, ácido sebácico, ácido decano-1,10-dicarboxílico, ácido tereftálico y mezclas de los mismos. Los co polímeros que tienen puntos de ebullición por encima de 70°C, pueden ser utilizados como aglomerantes, en  
5      polvos para recubrimiento, para la preparación de recubrimientos termoendurecibles con unas excelentes pro piedades de duración y de resistencia a la luz ultravioleta. Para este fin, el copolímero puede ser mezclado con el agente de curado, si se desea con agentes de cu rado coadyuvantes, aceleradores de curado, pigmentos, cargas, agentes para evitar que se descuelgue el recu-  
10      brimiento, y agentes de regulación de la fluidez; éstos pueden mezclarse por mezclado en seco (por ejemplo, en un molino de bolas) o por mezclado en fusión (por ejem plo, en un mezclador de cuchillas en Z sobre cilindros calientes o en un extrusor, o mediante combinaciones de tales técnicas). La mezcla sólida enfriada puede ser triturada seguidamente (por ejemplo, en un molino de disco de agujas) y tamizada, para obtener un polvo del  
15      tamaño de partícula deseado, por ejemplo, que pase por el tamiz de malla 45 ASTM, para ser utilizado en un equipo de lecho fluidificado, entre malla 200 y malla 45 ASTM, para ser utilizado en lecho fluidificado elec trostático, o inferior a la malla 200 ASTM, para pulverización electrostática. Agentes de curado útiles en  
20      25

las composiciones en polvo son los ácidos policarboxílicos y los poliésteres terminados por ácido, como se ha mencionado anteriormente. Se pueden encontrar aceleradores del curado utilizables, en las clases de compuestos conocidos para acelerar las reacciones entre epóxidos y ácidos carboxílicos, tales como el octoato estannoso, las fosfinas terciarias y las sales de fosfónio cuaternario, las sales de amonio cuaternario, las sales de litio, preferiblemente, benzoato de litio, y las aminas terciarias, tales como la bencildimetilamina, los compuestos de imidazol y los aductos de los mismos con epóxidos.

Los copolímeros de los componentes (A), (B), (F) y opcionalmente (C), (D) y (E) pueden ser utilizados como aglomerantes en las composiciones en emulsión acuosa; una ventaja es que el copolímero puede ser producido independientemente del procedimiento de emulsificación.

Los copolímeros de los componentes (A), (B) y (F), y, opcionalmente, (C), (D) y (E), pueden ser utilizados como aglomerantes en dispersiones no acuosas, para ser utilizadas en composiciones de pintura. Los copolímeros pueden ser fácilmente dispersados en hidrocarburos alifáticos, por ejemplo, por agitación de una mezcla caliente del hidrocarburo alifático y del copolíme-

ro líquido en un recipiente calentado, o por mezclado con elevado cizallamiento, de una mezcla de polvo de copolímero con el hidrocarburo alifático, en la que el calor generado por el cizallamiento aumenta la temperatura hasta por encima del punto de fusión del copolímero.

En cada uno de los campos de aplicación esbozados anteriormente, se pueden añadir los aditivos usuales, tales como pigmentos, cargas, plastificantes, aditivos para regular la fluidez, agentes diluyentes o fluidificantes, tales como alquitrán de hulla, aceites alifáticos, betún asfáltico o ceras.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite la producción de resinas sólidas, incolores y transparentes; el hecho de que éstas sean transparentes, indica que el producto es principalmente un verdadero copolímero, ya que los homopolímeros de los ésteres vinílicos de que se trate y el poliestireno, son incompatibles y, cuando se mezclan por encima de sus puntos de fusión y se enfrían, proporcionan una mezcla de resina opaca. Una evidencia adicional de que se obtiene un verdadero copolímero, la proporciona la temperatura de transición vítrea del producto: éste tiene, en general, una sola temperatura de transición vítrea, pero la adición de poliestireno o de un homopolí-

mero del éster vinílico de que se trate, da como resultado la aparición de una segunda temperatura de transición vítrea.

5 La invención se ilustra mediante algunos ejemplos. Algunos de los ejemplos proporcionan una comparación con un procedimiento de acuerdo con la solicitud española 426.026. Las partes y los porcentajes en esta memoria son en peso, a menos que se indique de otro modo. Las siglas "pp" son una abreviatura de "partes en peso". El éster vinílico utilizado ("Veova 10; Veova" es 10 una marca registrada) es un éster vinílico de una mezcla de ácidos monocarboxílicos saturados, que tienen 10 átomos de carbono por molécula y en las que los grupos carboxilo están unidos a un átomo de carbono terciario o cuaternario. El "iniciador B" era peróxido de 15 di-ter.butilo (periodo de vida media a 150°C: 0,8 horas), un producto comercial conocido como "Trigonox B" ("Trigonox" es una marca registrada).

20 El esquema general en los ejemplos (a menos que se indique de otro modo) fue el siguiente:

Un reactor provisto de agitador, termómetro, condensador de reflujo, tubo de entrada de nitrógeno, camisa de calentamiento, y conectado a una bomba dosificadora, se cargó con los componentes indicados 25 como "carga del reactor" y se calentó a 170°C. Seguida-

mente, se introdujeron dosificadamente mezclas de componentes adicionales, gradualmente, en el tiempo indicado en el programa, y, después, se añadió tres veces una cantidad de 0,2 pp de iniciador, con intervalo de media hora, todo ello mientras se mantenía la temperatura a 170°C.

Para la preparación de dispersiones no acuosas, se añadió gradualmente al copolímero caliente, durante el tiempo de media hora a una hora, con vigorosa agitación (2.000 rpm), un hidrocarburo alifático líquido (intervalo de ebullición 140 a 165°C, contenido de aromáticos nulo) y la dispersión de copolímero resultante se enfrió hasta la temperatura ambiente con agitación.

Se prepararon pinturas, mezclando la dispersión de resina con una dispersión de pigmento de dióxido de titanio en una solución de resina de melamina butilada-formaldehído ("Maprenal" MF 580) en una mezcla disolvente consistente en hidrocarburo alifático líquido (77,8 pp), butil "Oxitol" (16,7 pp), y acetato de butil "Oxitol" (5,5 pp); la dispersión del pigmento se obtuvo por molienda en molino de bolas; la proporción en peso de copolímero/resina MF fue de 70/30, y la proporción en peso de pigmento/aglomerante fue de 0,7/1.

Las pinturas se ajustaron para una vis

cosidad de pulverización (taza DIN 4; 431, 8 mm), y se aplicaron sobre paneles de acero pulverizado.

MIBK es metilisobutilcetona.

5

#### EJEMPLO I

10

Este ejemplo demuestra la mejora de una resina preparada de acuerdo con la invención (resina B), con relación a una resina preparada de acuerdo con la solicitud española 426.026 (resina A), en lo que respecta a la viscosidad de la dispersión en relación con el contenido de sólidos en una dispersión no acuosa (Tabla 1-1) y los resultados de la valoración (Tabla 1-2), en la que B demuestra una mejor resistencia a los disolventes.

15

20

25

28.1.76

TABLA 1-1

	Unidad	Resina A	Resina B	
<u>Carga del reactor</u>				
5	"Veova" 10	p.p.	220	-
	Poliisobutileno (B 10)	"	75	75
	Iniciador B	"	3,35	3,35
				<u>1ª etapa</u> <u>2ª etapa</u>
10	<u>Tiempo de adición a 170°C</u>	h	5	$\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$
	"Veova" 10	p.p.	-	220
	Estireno	"	260	173 87
	Metacrilato de metilo	"	110	73 37
15	Metacrilato de hidroxietilo	"	170	113 57
	Acrilato de butilo	"	160	107 53
	Acido metacrílico	"	60	40 20
	Maléato de dimetilo	"	20	13 7
	Iniciador B	"	16,65	12,65 4
20	<u>Tiempo posterior a la reacción</u>	h	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	Iniciador B	p.p.	3 x 8	3 x 8
	Contenido de sólidos de la dispersión	% peso	37,7	52
25	Viscosidad de la dispersión	cP (25°C)	2400	60
	Estabilidad	3 meses	buena	buena



los del ejemplo 1; la principal diferencia es la cantidad reducida de ácido metacrílico.

El reactor se carga con

poliisobutileno B 10 7,5 pp

Iniciador B 0,3 pp

Seguidamente, se calienta el reactor a 170°C y, seguidamente, se añaden mezclas de monómero, de la manera siguiente:

5	Primera etapa:	"VeoVa" 10	22,0 p.p.
	3 3/4 horas a 170°C)	Metacrilato de metilo (MMA)	8,7 "
10		Estireno	17,3 "
		Metacrilato de hidroxietilo (HEMA)	11,3 "
15		Acrilato de butilo	10,7 "
		Acido metacrílico	1,4 "
20		Maleato de dimetilo (DMM)	1,3 "
		Iniciador B	1,265 "
25	Segunda etapa	NMA	4,3 "
	1 1/4 horas a 170°C)	Estireno	8,7 "
		HEMA	5,7 "
		Acrilato de butilo	5,3 "
		Acido metacrílico	0,6 "
		DMM	0,7 "
		Iniciador B	0,4 "

Durante las dos horas posteriores a la reacción, se añaden, tres veces, 0,2 pp de iniciador, a intervalos de media hora.

Los resultados de una pintura en dispersión no acuosa, pigmentada, son como se indican en la Tabla 2.

TABLA 2

Curado de estufa	20 min. - 130°C
Espesor, $\mu$	44
Dureza (König), segundos	168
Brillo (Lange 45°), %	95
Penetración lenta (Erichsen), mm	3,2
Impacto, directo (Ford), cm kg	17
Resistencia a la metilisobutilcetona, minutos	12
Resistencia al xileno, minutos	8
Adherencia (Gitterschnitt)	1

EJEMPLO III.

Se repitió el Ejemplo II, con la excepción de que el poliisobutileno B 10 fue reemplazado por una cantidad igual de otro poliisobutileno ("Ilyvis")

2.000,  $\bar{M}_n$  5.800). Se obtuvieron resultados similares.

EJEMPLO IV

5 Se repitió el Ejemplo II, con la excepción de que las cantidades y los tiempos de adición de las dos etapas, fueron:

	Primera etapa:	"Veova" 10	22,0 p.p.
	(4 horas a 170°C)	MMA	9,75 "
10		Estireno	19,5 "
		HEMA	12,75 "
		Acrilato de butilo	12 "
		Acido metacrílico	1,5 "
		DMM	1,5 "
15		Iniciador B	1,3 "
	Segunda etapa:	MMA	3,25 "
	(1 hora a 170°C)	Estireno	6,5 "
		HEMA	4,25 "
		Acrilato de butilo	4 "
20		Acido metacrílico	0,5 "
		DMM	0,5 "
		Iniciador B	0,4 "

Se obtuvieron resultados similares.

25

28.1.76

EJEMPLO V

5 Se repitió el Ejemplo I (resina B),  
con la excepción de que el metacrilato de hidroxietilo (HEMA) fue reemplazado por la misma cantidad de metacrilato de 2-hidroxipropilo. La estabilidad de las dispersiones de resina fue buena.

EJEMPLO VI

10 Se repitió el Ejemplo II, con la excepción de que el acrilato de butilo fue reemplazado por una cantidad igual de acrilato de etilo.

15 Se obtuvieron resultados similares.

REIVINDICACIONES

20  
25 Los puntos de invención propia y nueva,  
que se presentan para que sean objeto de esta solicitud

28.1.76

de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

- 5 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 426.026 solicitada el 7 de Mayo de 1974 por: "Un procedimiento para la preparación de copolímeros de compuestos vinílicos y otros compuestos monoetilénicamente insaturados", en presencia de un iniciador formador de radicales libres, por copolimerización en masa de: (A) 1 a 50 partes en peso de ásteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados, en los que el grupo carboxilo está unido a un átomo de carbono terciario o cuaternario, los cuales ácidos carboxílicos tienen por lo menos 9 átomos de carbono por molécula; (B) 1 a 60 partes en peso de un hidrocarburo aromático vinílico; (C) 0 a 50 partes en peso de un éster, amida y/o nitrilo de un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado, que tiene de 3 a 4 átomos de carbono por molécula; (D) 0 a 30 partes en peso de un éster de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, que tiene de 4 a 5 átomos de carbono por molécula; (E) 0 a 20 partes en peso de un ácido monocarboxílico o dicarboxílico etilénicamente insaturado, o de un anhídrido del mismo, que tiene de 3 a 5 átomos de carbono por molécula, y (F) 1 a 20 partes en peso de un hidro
- 10
- 15
- 20
- 25

carburo polímero monoetilénicamente insaturado, que  
tiene un peso molecular mayor de 1.000, siendo la can-  
tidad total de monómeros etilénicamente insaturados,  
de 100 partes en peso, estando dichas mejoras caracte-  
rizadas porque una carga de reactor que contiene compo-  
5 nente (F) y, opcionalmente, parte del iniciador, se ca-  
lienta hasta 150°C por lo menos, después de lo cual,  
se añaden gradualmente, durante 3 a 24 horas, a una tem-  
peratura de reacción entre 150°C y 200°C, en una o más  
10 etapas, los otros componentes monoetilénicamente insa-  
turados y el iniciador.

24.- Mejoras según la reivindicación 13,  
en las que la polimerización por encima de 150°C se  
efectúa en dos etapas, comprendiendo la primera etapa  
15 la adición gradual de componente (A), por lo menos par-  
te del componente (B), iniciador y, opcionalmente, par-  
te de los componentes (C), (D) y (E), comprendiendo la  
segunda etapa la adición gradual del resto del componen-  
te (B), iniciador y, opcionalmente, del resto de los com-  
20 ponentes (C), (D) y (E).

32.- Mejoras según las reivindicaciones  
13 o 24, en las que la proporción en peso de componen-  
tos (A) y (B) durante su adición gradual combinada, es  
inferior a 25:1.

25 44.- Mejoras según cualquiera de las rei

5 vindicaciones 1ª a 3ª, en las que el componente (A) es un éster vinílico de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados, en el que el grupo carboxilo está unido a un átomo de carbono terciario o cuaternario, y los cuales ácidos carboxílicos tienen de 9 a 11 átomos de carbono por molécula.

10 5ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en las que el componente B es un hidrocarburo aromático monovinílico, que tiene de 8 a 9 átomos de carbono por molécula

6ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en las que el componente (F) es un poliisobutileno que tiene un peso molecular número medio de 2.000 a 15.000.

15 7ª.- "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 426.026 SOLICITADA el 7 de Mayo de 1974 por: Un procedimiento para la preparación de copolímeros de compuestos vinílicos y otros compuestos monoetilénicamente insaturados.

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

25

28.1.76

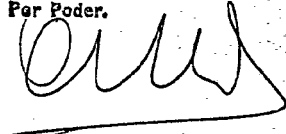
Esta Memoria consta de treinta hojas es-  
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 ABR. 1976

5

P.A.

Oscar de Elzaburu  
Per Poder.



10

15

20

25

28.1.76

JMM/.