

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 016 760**

51 Int. Cl.:

C08F 2/18 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)
C08F 265/06 (2006.01)
C08F 2/24 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)
C08F 4/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.11.2021** **PCT/EP2021/080291**
87 Fecha y número de publicación internacional: **19.05.2022** **WO22101048**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2021** **E 21798398 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2025** **EP 4244262**

54 Título: **Materias primas poliméricas con reactividad reducida para resinas reactivas estables al almacenamiento**

30 Prioridad:

12.11.2020 EP 20207077

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.05.2025

73 Titular/es:

RÖHM GMBH (100.00%)
Deutsche-Telekom-Allee 9
64295 Darmstadt, DE

72 Inventor/es:

KLEIN, ALEXANDER;
LOTZ, JANOS;
SCHOLL, SYBILLE y
KIZEWSKI, INGRID

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 3 016 760 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Materias primas poliméricas con reactividad reducida para resinas reactivas estables al almacenamiento

5 **Campo de la invención**

El campo de la invención es la producción de resinas reactivas, en particular resinas de (met)acrilato, tal como encuentran aplicación como componentes, por ejemplo, en sistemas 2K que se utilizan como marcas viales, revestimientos de suelos o selladores. El nuevo procedimiento se caracteriza en este caso especialmente porque con su empleo se puede conseguir una mayor seguridad del producto y estabilidad, tanto durante la producción como durante el almacenamiento y el transporte.

Estado de la técnica

15 Del estado de la técnica se conocen numerosas resinas de (met)acrilato basadas en diferentes conceptos. Se pueden emplear en campos de aplicación muy diversos, tales como señalizaciones viales, revestimientos de suelos, revestimientos de tejados o puentes, revestimientos metálicos tales como protección contra la corrosión o revestimientos intumescentes, así como adhesivos y selladores.

20 Por resinas de (met)acrilato se entienden soluciones de polímeros tales como, por ejemplo, poli(met)acrilatos en ésteres de ácido (met)acrílico monoméricos. Por norma general, contienen aditivos adicionales y coadyuvantes. Un componente importante son los denominados activadores, también denominados aceleradores. En el caso de la adición de iniciadores tales como, p. ej., los peróxidos, estos componentes desencadenan una polimerización de la porción monomérica en la resina de (met)acrilato. La adición de iniciadores para el curado de resinas de (met)acrilato tiene lugar, p. ej., directamente en el lugar de uso, p. ej., en una obra.

Los componentes de las resinas de (met)acrilato no se utilizan, por norma general, directamente después de su producción y, por lo tanto, deben ser suficientemente estables cuando se almacenan durante un largo período de tiempo. Después de su producción, se transportan a menudo largas distancias, incluso como flete marítimo intercontinental. La mayor estabilidad al almacenamiento posible de las resinas de (met)acrilato, especialmente a altas temperaturas, es esencial por motivos de calidad, así como por aspectos de seguridad. Además de ello, con resinas de (met)acrilato estables al almacenamiento de este tipo es posible prescindir del complejo transporte y almacenamiento con control de la temperatura. Por lo tanto, debe evitarse una polimerización incontrolada durante la producción, el transporte o el almacenamiento.

35 Las resinas de (met)acrilato se producen en plantas químicas habitualmente disolviendo polímeros, p. ej., basados en (met)acrilato, en mezclas de monómeros de (met)acrilato y, opcionalmente, mezclándolos con aditivos, aceleradores y otros aditivos. El proceso de disolución del polímero y la mezcladura con las demás sustancias de partida tiene lugar habitualmente a una temperatura entre 40 y 70 °C.

40 Preferiblemente, en la producción de resinas reactivas se utilizan granulados de polímeros o, preferiblemente, productos de polimerización en suspensión, también denominados polímeros en perlas. Los productos de polimerización en suspensión tienen la ventaja de que, por norma general, tienen un tamaño de partícula pequeño, típicamente menor que 0,8 mm. Esto garantiza una rápida disolución de estas pequeñas partículas en las mezclas de monómeros de (met)acrilato. Los productos de polimerización en estado sólido tales como granulados, tendrían primero que prepararse en complejos procesos de trituración para poder ser empleados en la producción de resinas reactivas.

50 Los ésteres de ácido (met)acrílico de cadena corta tales como, por ejemplo, el metacrilato de metilo, son altamente inflamables y poseen suficiente presión de vapor para formar una atmósfera explosiva incluso a bajas temperaturas. En la práctica, por lo tanto, las calderas de producción en el proceso de producción de resinas de (met)acrilato se cubren con aire pobre en oxígeno o incluso con gas protector puro, p. ej., nitrógeno. Sin embargo, una atmósfera con bajo contenido de oxígeno tiene efectos negativos sobre la estabilidad de las resinas reactivas. El oxígeno tiene un efecto inhibitorio sobre la reacción de polimerización de ésteres del ácido (met)acrílico, ya que la acumulación de oxígeno en un extremo de cadena radical tiene lugar a una velocidad mayor que la acumulación de un monómero.

Los polímeros basados en (met)acrilato utilizados en la producción de resinas de reacción se producen en procesos separados de polimerización en suspensión o polimerización en masa. En el caso de estos procesos, los monómeros se polimerizan de forma controlada utilizando peróxidos como iniciadores. Se puede encontrar información útil sobre la polimerización en masa en Houben-Weyl, Volumen E20, Parte 2 (1987), página 1145 y siguientes. La polimerización en suspensión se describe allí en la página 1149 y siguientes.

65 En los productos de polimerización en suspensión o en masa producidos se encuentran generalmente todavía cantidades residuales de peróxidos. Este contenido residual está determinado en gran medida por el peróxido empleado, el nivel de temperatura y el tiempo de permanencia a las temperaturas correspondientes en los procesos de producción correspondientes. En relación con la producción, el transporte y el almacenamiento, los residuos de

peróxidos, que presentan una semivida de una hora en un intervalo de temperaturas de 70 a 100 °C, son especialmente críticos. Estos peróxidos pueden provocar una polimerización descontrolada a temperaturas elevadas tales como, p. ej., a 40 hasta 70 °C durante la producción de resinas de reacción. Durante el transporte y el almacenamiento, los residuos de peróxidos de este tipo se descomponen igualmente con el tiempo en radicales, que a su vez pueden desencadenar igualmente una polimerización descontrolada.

El documento US 28.337.53 da a conocer ciertamente que el contenido de peróxido residual en polímeros acrílicos disponibles comercialmente no sería normalmente suficiente para inducir la polimerización de monómeros añadidos a bajas temperaturas, p. ej., por debajo de 50 °C. Sin embargo, en este caso no se proporcionan datos sobre los contenidos de peróxido residual presentes habitualmente en los productos comerciales y la experiencia demuestra que todavía existe un riesgo residual.

El documento DE 197 06 064 también da a conocer que los polvos de PMMA o bien productos de polimerización en suspensión disponibles comercialmente aún pueden presentar niveles residuales de grupos peróxido activos. Estos se indican aquí en el ejemplo del peróxido de dibenzoilo con un intervalo entre 0,24 y 45 mg/g. Esto corresponde a 0,99 hasta 186 mmol/kg de peróxido en el polímero y se determinó mediante titulación yodométrica. En este caso, tampoco se esperan efectos negativos sobre la estabilidad al almacenamiento de mezclas de monómeros/polímeros con estos contenidos residuales.

En el caso de la producción de productos de polimerización en suspensión, el nivel de temperatura durante la polimerización según el estado de la técnica en el documento DE 102009027620A1 en el ejemplo de iniciación con peróxido de lauroilo es de 65 a 90 °C. Una vez finalizada la polimerización propiamente dicha con una conversión de más del 99 % de los monómeros empleados, el polímero se separa de la suspensión y, a continuación, se seca en un proceso de secado, p. ej., en un lecho fluido. En la práctica, en polímeros de este tipo se encuentran aún cantidades de peróxido residual de la producción que, cuando se utilizan para producir resinas de reacción, en particular cuando las caldera de mezcla se vuelve inerte, pueden presentar un riesgo residual relevante de una polimerización no deseada. El documento JP 2008 056 832 A da a conocer una composición de curado por radiación energética activa utilizada como aglutinante y adhesivo para tinta y productos moldeados, que contiene un compuesto que contiene un grupo etilénicamente insaturado y presenta un contenido de peróxido específico.

En resumen, se puede comprobar que aun cuando algunos documentos del estado de la técnica concluyen que el riesgo que surge del contenido de peróxido residual en productos de polimerización en suspensión para el almacenamiento de resinas de reacción basadas en (met)acrilatos es extremadamente bajo, debe tenerse en cuenta que incluso este riesgo mínimo puede conducir en la práctica a lotes defectuosos y productos que ya no se pueden utilizar después del almacenamiento.

Cometidos

Por lo tanto, a la vista de este estado de la técnica y de la experiencia práctica, el cometido de la presente invención era minimizar aún más el riesgo residual de una polimerización no deseada cuando se utilizan materias primas poliméricas con contenidos residuales de peróxido en la producción y, en particular, durante el transporte y almacenamiento de resinas de (met)acrilato. En particular, el cometido consistía en evitar una polimerización no deseada, aunque fuera sólo parcial, durante la producción de las resinas a temperaturas elevadas y debido a los requisitos de protección contra explosiones en una fase de gas con bajo contenido de oxígeno o bien en una atmósfera de gas inerte.

Además, existía el cometido de evitar una polimerización de este tipo de las resinas de reacción durante el almacenamiento y/o transporte de los componentes individuales de las resinas de reacción a las temperaturas elevadas que se producían eventualmente.

Con ello, la presente invención se basó, en particular, en el cometido de proporcionar una nueva resina de reacción basada en (met)acrilato que se pueda producir con una calidad uniforme incluso cuando se imponen altos requisitos en cuanto a protección contra explosiones y al mismo tiempo sin el riesgo de una polimerización prematura y que asimismo disponga de una alta estabilidad al almacenamiento después de la producción, también a temperaturas elevadas.

Otros cometidos no enumerados explícitamente pueden resultar del estado de la técnica, de la descripción, de los Ejemplos o del contexto general de la solicitud.

Solución

Los problemas se resolvieron proporcionando un nuevo procedimiento para la producción de resinas de reacción basadas en (met)acrilato estables al almacenamiento. En el caso de este procedimiento se mezclan entre sí al menos un componente polimérico y un componente monomérico bajo una fase gaseosa con agitación, con lo que al menos el 90 % en peso, preferiblemente al menos el 99 % en peso del componente polimérico se disuelve en el componente monomérico. El procedimiento se caracteriza porque la fase gaseosa presenta un contenido de oxígeno entre el 3 y

el 8 % en vol. Además, en este procedimiento, el componente polimérico presenta un contenido residual de peróxido de un máximo de 0,375 mmol, preferiblemente un máximo de 0,25 mmol, de peróxido por kilogramo antes de mezclarse con el componente monomérico.

- 5 Las cantidades máximas de peróxido corresponden, p. ej. en el caso de peróxido de lauroilo, preferiblemente a un máximo de aprox. 150 ppm en peso, de manera particularmente preferible a un máximo de aprox. 100 ppm en peso de peróxido de lauroilo.

10 De manera muy sorprendente, este bajo contenido de peróxido permite producir resinas de reacción especialmente estables al almacenamiento.

Se descubrió que el contenido de peróxido durante la preparación de polímeros se puede reducir mediante una etapa de post-calentamiento. Esta etapa de post-calentamiento adicional que sigue a la polimerización real se lleva a cabo a la misma temperatura o preferiblemente a una temperatura más alta que el proceso de polimerización real, de modo
15 que la cantidad de peróxido residual restante se reduce a menos de 0,375 mmol/kg de polímero.

Por ejemplo, en el caso de la polimerización de perlas que utiliza peróxido de lauroilo (temperatura de semivida de 1 hora a la cual el 50 % del iniciador se ha descompuesto en 1 h = 79 °C) como iniciador, la suspensión se calienta preferiblemente a una temperatura que es al menos 8 °C más alta que la temperatura de semivida de 1 hora antes del
20 secado y se mantiene a este nivel de temperatura durante al menos 90 min. Con ello, se reduce el contenido de peróxido residual a un máximo de 0,375 mmol/kg en el polímero o bien de 150 ppm de peróxido de lauroilo. Si la etapa de post-calentamiento se lleva a cabo al menos 11 °C por encima de la temperatura de semivida de 1 hora del iniciador durante al menos 60 min o bien al menos 90 min, el contenido de peróxido residual se reduce a un máximo de 150 ppm o 100 ppm de peróxido de lauroilo.

25 De manera análoga, en el caso de una polimerización en masa menos preferida, se puede llevar a cabo igualmente una etapa de post-calentamiento adicional después de la reacción de polimerización real. En este caso, mediante el tratamiento térmico se reduce el peróxido residual a un máximo de 0,375 mmol/kg de polímero. La mezcla también se calienta a la misma temperatura que la polimerización o, preferiblemente, a una temperatura más alta.

30 Respecto a la fase gaseosa, existen varias posibilidades para conseguir el contenido de oxígeno a ajustar según la invención. De esta manera se pueden mezclar gases protectores tales como nitrógeno o argón con la cantidad correspondiente de oxígeno puro. Sin embargo, es preferible introducir aire junto con un gas protector para conseguir la concentración de oxígeno correspondiente. En el caso del suministro de nitrógeno, se consiguen composiciones de
35 gas que presentan al menos un 90 % en vol. de nitrógeno. Si se utilizara argón como gas protector, la fase gaseosa contiene al menos un 12 % en vol. de argón.

En otra alternativa, aunque menos preferida, también se puede introducir CO₂ en el reactor o añadirlo como hielo seco. En este caso, la fase gaseosa contiene al menos un 12 % en vol. de dióxido de carbono.

40 Preferiblemente, en el caso de los componentes poliméricos empleados se trata de poli(met)acrilatos. De manera particularmente preferida, el polímero empleado es un producto de polimerización en suspensión.

45 En este caso, se ha manifestado útil iniciar el producto de polimerización en suspensión con peróxido de lauroilo durante la preparación, pero también se pueden emplear otros peróxidos, especialmente aquellos con combinaciones similares de temperatura y tiempo de descomposición.

En el caso del componente monomérico se trata preferiblemente de metacrilatos, acrilatos o mezclas de metacrilatos y/o acrilatos. La formulación (met)acrilatos, utilizada frecuentemente en el contexto de esta invención, representa en este caso una abreviatura de metacrilatos, acrilatos o mezclas de metacrilatos y/o acrilatos. Lo mismo se aplica al término poli(met)acrilatos.

50 En el caso de los monómeros contenidos en la resina de reacción se trata, en particular, de compuestos que se seleccionan del grupo de los (met)acrilatos tales como, por ejemplo, (met)acrilatos de alquilo de alcoholes de cadena lineal, ramificada o cicloalifáticos con 1 a 40 átomos de C, tales como, por ejemplo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de laurilo; (met)acrilatos de arilo, tales como, por ejemplo, (met)acrilato de bencilo; mono(met)acrilatos de éteres, polietilenglicoles, polipropilenglicoles o mezclas de los mismos con 5 a 80 átomos de C, tales como, por ejemplo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de metoxi(m)etoxietilo, (met)acrilato de bencloximetilo, (met)acrilato de 1-etoxibutilo, (met)acrilato de 1-etoxietilo, (met)acrilato de etoximetilo, (met)acrilato de poli(etilenglicol)metil éter y (met)acrilato de poli(propilenglicol)metil éter.
60

Junto a estos (met)acrilatos, el componente monomérico también puede presentar otros monómeros insaturados que son copolimerizables con los (met)acrilatos mencionados anteriormente y mediante polimerización por radicales libres. A ellos pertenecen, entre otros, los 1-alquenos y los estirenos. En detalle, el poli(met)acrilato se seleccionará según su proporción y composición en vista de la función técnica deseada.
65

- 5 También son adecuados como componentes del componente monomérico otros monómeros con otro grupo funcional, tales como ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos α,β -insaturados, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido itacónico; ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico con alcoholes dihidricos, por ejemplo, (met)acrilato de hidroxietilo o (met)acrilato de hidroxipropilo; acrilamida o metacrilamida; o (met)acrilato de dimetilaminoetilo. Otros componentes adecuados de mezclas de monómeros son, por ejemplo, (met)acrilato de glicidilo o (met)acrilatos con funcionalidad sililo.
- 10 El componente polimérico y el componente monomérico empleados según la invención contienen preferiblemente un máximo de 5 % en peso de grupos acrilato y unidades repetitivas de acrilato, basado en la suma de grupos acrilato y metacrilato. De forma especialmente preferida, la mezcla no presenta grupos acrilato ni unidades repetitivas de acrilato.
- 15 El componente polimérico puede presentar grupos funcionales adicionales para inducir la adhesión tales como, por ejemplo, en forma de grupos hidroxilo, o para la copolimerización en una reacción de reticulación opcional tal como, por ejemplo, en forma de dobles enlaces. Preferentemente, sin embargo, el componente polimérico no presenta doble enlace alguno.
- 20 Durante la mezclado, se presenta de manera particular una composición que presenta los siguientes componentes
- 25 0 % en peso a 30 % en peso de reticulante,
- 20 % en peso a 85 % en peso de composición monomérica,
- 30 0 % en peso a 60 % en peso de (met)acrilatos de uretano,
- 10 % en peso a 40 % en peso de composición polimérica,
- 0 % en peso a 5 % en peso de aditivos, que contienen uno o más seleccionados de parafinas, aditivos, estabilizadores, pigmentos, colorantes y/o coadyuvantes y
- 0 % en peso, por ejemplo al menos 1,1,5 % en peso a 10 % en peso de acelerador.
- 35 Si hay reticulantes presentes, estos se emplean preferiblemente en una concentración mínima de 0,5 % en peso.
- En particular, en este caso se prefiere una composición que presenta las siguientes sustancias constitutivas:
- 40 • 1,0 % en peso a 20 % en peso, de manera especialmente preferida 1,5 % en peso a 15 % en peso de reticulante, preferiblemente (met)acrilatos multifuncionales, de manera muy especialmente preferida di-, tri- o tetra-(met)acrilatos,
 - 25 % a 75 % en peso, de manera especialmente preferida 30 a 40 % en peso de (met)acrilatos y/o monómeros copolimerizables con (met)acrilatos,
 - 45 • 0 % en peso a 45 % en peso, de manera especialmente preferida hasta 30 % en peso de (met)acrilatos de uretano,
 - 10 % en peso a 35 % en peso, de manera especialmente preferida 15 % en peso a 25 % en peso de poli(met)acrilatos,
 - 50 • eventualmente otros excipientes y
 - 0,5 % en peso a 5 % en peso, de manera especialmente preferida 2 % en peso a 4 % en peso de acelerador.
- 55 En el caso del acelerador se trata preferiblemente de una amina terciaria o de un fosfito orgánico terciario. En el caso de las aminas terciarias se trata en este caso, por norma general, de aminas aromáticas terciarias simétricas como se conoce en el estado de la técnica. Como ejemplos de dichas aminas aromáticas terciarias simétricas se mencionan N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-bis-(2-hidroxietil)-p-toluidina o N,N-bis-(2-hidroxipropil)-p-toluidina.
- 60 Un componente opcional de la resina de reacción según la invención son los reticulantes. En particular, metacrilatos multifuncionales tales como (met)acrilato de alilo. Se prefieren especialmente los di- o tri-(met)acrilatos tales como, por ejemplo, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol,
- 65 (Met)acrilatos de poli(uretano), di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol o tri(met)acrilato de trimetilolpropano.

Por los (met)acrilatos de uretano opcionalmente contenidos se entienden, en el marco de esta invención, compuestos que presentan funcionalidades de (met)acrilato enlazadas entre sí a través de grupos uretano. Se obtienen por reacción de (met)acrilatos de hidroxialquilo con poliisocianatos y polioxialquilenos que presentan al menos dos funcionalidades hidroxí. En lugar de (met)acrilatos de hidroxialquilo también se pueden utilizar ésteres del ácido (met)acrílico con oxiranos tales como, por ejemplo, óxido de etileno o de propileno u oligo-oxiranos o polioxiranos correspondientes. En el documento DE 199 02 685 se encuentra una descripción general de (met)acrilatos de uretano con una funcionalidad superior a dos. Un ejemplo disponible comercialmente, preparado a partir de polioles, isocianatos y (met)acrilatos hidroxifuncionales es EBECRYL 210-5129 de Allnex. Los (met)acrilatos de uretano aumentan la flexibilidad, la resistencia al desgarro y el alargamiento de rotura en una resina de reacción sin dependencia importante alguna de la temperatura. Sorprendentemente, se encontró que incluso los acrilatos de uretano se pueden curar fácilmente sin pegajosidad en relaciones ponderales más altas con el nuevo sistema de curado. Esto abre la posibilidad, renunciando ampliamente a monómeros de acrilato con una temperatura de transición vítrea típicamente baja, de producir resinas de reacción flexibles, como las que se requieren, p. ej., en marcas viales o sistemas de sellado.

Como se sabe en el campo técnico de las resinas de reacción, en particular de las resinas de (met)acrilato, en el caso de este procedimiento según la invención el componente polimérico y el componente monomérico también se pueden mezclar adicionalmente con aditivos y/o coadyuvantes, en particular con parafinas, aditivos, estabilizadores e inhibidores, pigmentos, colorantes y/o coadyuvantes.

Por aditivos o coadyuvantes se entienden en este caso, ante todo, reguladores, plastificantes, estabilizadores e inhibidores, ceras y/o aceites, así como antiespumantes, aditivos reológicos, humectantes, dispersantes y coadyuvantes de flujo. Las parafinas se añaden para evitar la inhibición de la polimerización por el oxígeno del aire. Para ello, se pueden utilizar varias parafinas con diferentes puntos de fusión en diferentes concentraciones. Se ha manifestado muy favorable que la resina de reacción 2K según la invención contenga adicionalmente 0,3 % en peso a 3 % en peso de una o varias parafinas. Estas parafinas se caracterizan en este caso porque su punto de solidificación según la Norma DIN-ISO 2207 está en el intervalo de temperaturas de 35 °C a 75 °C.

Todos los compuestos conocidos de la polimerización por radicales pueden utilizarse como reguladores. Se emplean preferentemente mercaptanos tales como el n-dodecilmercaptano. Como plastificantes se emplean preferentemente ésteres, polioles, aceites, poliéteres de bajo peso molecular o ftalatos.

Agentes humectantes, dispersantes y coadyuvantes de flujo se seleccionan preferiblemente del grupo de los alcoholes, hidrocarburos, derivados de glicol, derivados de ésteres de ácido glicólico, ésteres de ácido acético y polisiloxanos, poliéteres, polisiloxanos, ácidos policarboxílicos, amidas de aminas de ácidos policarboxílicos saturadas e insaturadas.

Como aditivos reológicos se utilizan preferiblemente amidas de ácidos polihidroxicarboxílicos, derivados de urea, sales de ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, sales de alquilamonio de derivados de ácido fosfórico de carácter ácido, cetoximas, sales de amina del ácido p-toluenosulfónico, sales de amina de derivados de ácido sulfónico, así como soluciones o mezclas acuosas u orgánicas de los compuestos. Los antiespumantes se seleccionan preferiblemente del grupo de los alcoholes, hidrocarburos, aceites minerales basados en parafina, derivados de glicol, derivados de ésteres de ácido glicólico, ésteres de ácido acético y polisiloxanos.

También se pueden emplear estabilizadores UV. Preferiblemente, los estabilizadores UV se seleccionan del grupo de derivados de benzofenona, derivados de benzotriazol, derivados de tioxantonato, derivados de éster de ácido piperidinolcarboxílico o derivados de éster de ácido cinámico. Del grupo de estabilizadores o bien inhibidores se emplean preferentemente fenoles sustituidos, derivados de hidroquinona y radicales estabilizados tales como, por ejemplo, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxilo (TEMPOL). En la práctica, existe un límite superior a la cantidad de aditivo que se puede emplear en la resina de reacción, ya que de lo contrario se produciría un curado incompleto durante el curado previsto, especialmente a bajas temperaturas. También se pueden emplear combinaciones de varios estabilizadores diferentes en resinas de reacción; en este caso, se prefieren combinaciones de fenoles sustituidos - preferiblemente en una concentración entre 100 y 1000 ppm - y radicales estabilizados tales como, p. ej., TEMPOL - preferiblemente en una concentración entre 15 y 150 ppm.

Para algunas aplicaciones, se ha manifestado muy favorable que el producto del procedimiento según la invención contenga adicionalmente 0,3 % en peso a 3 % en peso de una o varias parafinas. Estas parafinas se caracterizan en este caso porque su punto de solidificación según la Norma DIN-ISO 2207 está en el intervalo de temperaturas de 35 °C a 75 °C.

Para los diferentes campos de aplicación de las resinas de reacción producidas según la invención tales como, por ejemplo, como marcas viales, en particular como líneas, barras o símbolos, o marcas en la superficie para la identificación de, p. ej., carriles bici o carriles bus o plazas de aparcamiento, se añaden preferiblemente colorantes como coadyuvantes y aditivos. Se prefieren especialmente los pigmentos inorgánicos blancos, rojos, azules, verdes y amarillos, siendo especialmente preferidos los pigmentos blancos tales como el dióxido de titanio.

Las resinas de reacción producidas según la invención pueden encontrar aplicación en diversos campos técnicos. Ejemplos de ello son las marcas viales, los revestimientos de suelos, preferiblemente para aplicaciones industriales, para la fabricación de piezas de fundición, para el sellado o recubrimiento de tejados, puentes o sus juntas, en particular como membrana de sellado, para el recubrimiento de puentes en general, como membrana de sellado en tejados, para la fabricación de paneles, p. ej., para su posterior uso como encimera, para la fabricación de revestimientos protectores, en particular para superficies metálicas, como resina de alcantarillado, para la fabricación de objetos sanitarios, para la fabricación de adhesivos, para el relleno de grietas, p. ej., en edificios, o para su uso en el ámbito de la ortopedia.

10 Ejemplos

En lo que sigue se explicará la invención con más detalle utilizando Ejemplos Comparativos y Ejemplos de Realización seleccionados.

15 Los contenidos residuales de peróxido en el polímero se determinaron mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC).

Preparación de las muestras: 2,0 g de polímero de (met)acrilato se disolvieron completamente en 5,0 mL de diclorometano a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 70 mL de n-hexano de modo que el polímero de (met)acrilato se volviera a precipitar. Después de una filtración, el filtrado se secó al vacío. El residuo restante se recogió en ciclohexano y se analizó mediante HPLC.

Como fase estacionaria en la HPLC se utilizó un gel de sílice modificado químicamente (columna C18). La detección tuvo lugar mediante un detector UV-VIS (220 nm). La calibración y validación de la HPLC tuvo lugar con soluciones patrón de peróxido de lauroilo/ciclohexano (patrón externo).

Preparación de productos de polimerización en perlas con ajuste del contenido de peróxido residual

Para preparar un producto de polimerización en perlas, en primer lugar se preparó una solución de hidróxido de aluminio-estabilizador Pickering de forma análoga a la descripción del documento EP 12 196 42 (Ejemplo 1). En un reactor de vidrio de 5 L equipado con un agitador Inter-MIG y condensador de reflujo, se dispusieron 3200 mL de solución de estabilizador Pickering, el agitador se ajustó a un número de revoluciones de 300 revoluciones por minuto y se calentó a una temperatura de la camisa de 40 °C. En un vaso de precipitados se mezclaron y homogeneizaron con agitación, 960 g (60 % en peso) de metacrilato de n-butilo, 640 g (40 % en peso) de metacrilato de metilo, 8,0 g de peróxido de lauroilo y 12,30 g de tioglicolato de 2-etilhexilo. Esta solución madre monomérica se bombeó al reactor y se polimerizó con agitación a una temperatura interna del reactor de 76 °C (temperatura de polimerización) durante 110 minutos (tiempo de polimerización). A continuación de la polimerización, los productos de polimerización en suspensión obtenidos fueron tratados térmicamente con posterioridad como se representa en la siguiente Tabla. Mediante la duración y el nivel de temperatura del tratamiento térmico posterior, se pudieron lograr diferentes contenidos residuales de peróxido de lauroilo en el producto de polimerización en perlas:

Tanda de preparación de producto de polimerización en perlas	Temperatura tratamiento térmico posterior	Duración tratamiento térmico posterior	Contenido residual peróxido de lauroilo
1	85 °C	80 min	200 ppm
2	87 °C	120 min	80 ppm
3	85 °C	60 min	250 ppm

A continuación, la tanda respectiva se enfrió a 45 °C y después el estabilizador se convirtió en sulfato de aluminio hidrosoluble añadiendo ácido sulfúrico al 50 %. El agua madre se separó de las perlas de polímero utilizando un filtro de Büchner, se lavó con agua desmineralizada y las perlas de polímero se secaron en un secador de lecho fluido a una temperatura del aire de entrada de 70 °C hasta un contenido de humedad residual de aproximadamente 0,5 % en peso.

Ejemplo Comparativo 1

En un reactor de vidrio con doble camisa de 2000 mL, equipado con un condensador de reflujo y un agitador mecánico (ancla), y presentaba múltiples entradas y un suministro de gas, se añadieron 515,1 g de metacrilato de metilo (estabilizado con 5 ppm de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol), 510,0 g de acrilato de n-butilo (estabilizado con 5 ppm de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol), 40,0 g de dimetacrilato de trietilenglicol (estabilizado con 250 ppm de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol), 0,900 g de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol, 20,0 g de Sasolwax 5603 (una cera de olefina) y 14,0 g de N,N-bis-(2-hidroxipropil)-p-toluidina y la mezcla se agitó.

A continuación, el reactor se lavó con una mezcla gaseosa compuesta por 96 % de nitrógeno y 4 % de oxígeno y se cubrió con la mezcla gaseosa.

A continuación se añadieron bajo agitación vigorosa 400,0 g de producto de polimerización en perlas con un contenido residual específico de 200 ppm en peso de peróxido de lauroilo o bien correspondiente a 0,50 mmol de peróxido de lauroilo por kilogramo de producto de polimerización en perlas. A continuación se calentó la doble camisa con agua caliente a 60 °C hasta que los componentes añadidos alcanzaron una temperatura de 55 °C. La mezcla se agitó hasta que todos los componentes se disolvieron, lo que ocurrió aprox. 75 minutos después de la adición del producto de polimerización en perlas. A continuación, la resina se enfrió a 23 °C bajo agitación.

Ejemplo 1

En un reactor de vidrio con doble camisa de 2000 mL, equipado con un condensador de reflujo y un agitador mecánico (ancla), y presentaba múltiples entradas y un suministro de gas, se añadieron 515,1 g de metacrilato de metilo (estabilizado con 5 ppm de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol), 510,0 g de acrilato de n-butilo (estabilizado con 5 ppm de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol), 40,0 g de dimetacrilato de trietilenglicol (estabilizado con 250 ppm de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol), 0,900 g de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol, 20,0 g de Sasolwax 5603 (una cera de olefina) y 14,0 g de N,N-bis-(2-hidroxipropil)-p-toluidina y la mezcla se agitó.

A continuación, el reactor se lavó con una mezcla gaseosa compuesta por 96 % de nitrógeno y 4 % de oxígeno y se cubrió con la mezcla gaseosa.

Luego se añadieron bajo agitación vigorosa 400,0 g de producto de polimerización en perlas con un contenido residual específico de 80 ppm en peso de peróxido de lauroilo o bien correspondiente a 0,20 mmol de peróxido de lauroilo por kilogramo de producto de polimerización en perlas. A continuación se calentó la doble camisa con agua caliente a 60 °C hasta que los componentes añadidos alcanzaron una temperatura de 55 °C. La mezcla se agitó hasta que todos los componentes se disolvieron, lo que ocurrió aprox. 75 minutos después de la adición del producto de polimerización en perlas. A continuación, la resina se enfrió a 23 °C bajo agitación. Comparación de la estabilidad al almacenamiento a 90 °C de las resinas del Ejemplo 1 y del Ejemplo 2

En cada caso 90 mL de las resinas de metacrilato preparadas se llenaron en frascos de vidrio de 100 mL para verificar la estabilidad al almacenamiento. Los frascos de vidrio se cerraron y se almacenaron en un armario estufa a 90 °C. La estabilidad de las resinas de metacrilato se comprobó visualmente varias veces al día.

Tabla 1: Resultados de estabilidad al almacenamiento a 90 °C

Ejemplo	Estabilidad al almacenamiento a 90 °C
Ejemplo Comparativo 1	< 1 días
Ejemplo 1	5 días

Comparando los resultados, también desde un punto de vista puramente visual, se aprecia claramente la estabilidad al almacenamiento significativamente superior del Ejemplo 1 según la invención.

Ejemplo Comparativo 2

En un reactor de vidrio con doble camisa de 2000 mL, equipado con un condensador de reflujo y un agitador mecánico (ancla), y presentaba múltiples entradas y un suministro de gas, se añadieron 515,1 g de metacrilato de metilo (estabilizado con 5 ppm de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol), 510,0 g de acrilato de n-butilo (estabilizado con 5 ppm de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol), 40,0 g de dimetacrilato de trietilenglicol (estabilizado con 250 ppm de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol), 0,900 g de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol, 20,0 g de Sasolwax 5603 (una cera de olefina) y 14,0 g de N,N-bis-(2-hidroxipropil)-p-toluidina y la mezcla se agitó.

A continuación, el reactor se lavó con nitrógeno y se cubrió.

A continuación, se añadieron bajo fuerte agitación 400,0 g de producto de polimerización en perlas con un contenido residual específico de 250 ppm en peso de peróxido de lauroilo o bien correspondiente a 0,63 mmol de peróxido de lauroilo por kilogramo de producto de polimerización en perlas. A continuación, la doble camisa se atemperó con agua caliente a 60 °C hasta que la temperatura de los componentes añadidos había subido a 55 °C. Después de 45 min de agitación tras la adición del producto de polimerización en perlas, se manifestó una polimerización del contenido del reactor, lo que fue evidente por un fuerte aumento de la viscosidad, particularmente debido a la formación de componentes tipo gel.

Ejemplo Comparativo 3

5 En un reactor de vidrio con doble camisa de 2000 mL, equipado con un condensador de reflujo y un agitador mecánico (ancla), y presentaba múltiples entradas y un suministro de gas, se añadieron 515,1 g de metacrilato de metilo (estabilizado con 5 ppm de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol), 510,0 g de acrilato de n-butilo (estabilizado con 5 ppm de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol), 40,0 g de dimetacrilato de trietilenglicol (estabilizado con 250 ppm de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol), 0,900 g de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol, 20,0 g de Sasolwax 5603 (una cera de olefina) y 14,0 g de N,N-bis-(2-hidroxipropil)-p-toluidina y la mezcla se agitó.

A continuación, el reactor se lavó con nitrógeno y se cubrió.

10 Después se añadieron bajo fuerte agitación 400,0 g de producto de polimerización en perlas con un contenido residual específico de 80 ppm en peso de peróxido de lauroilo o bien correspondiente a 0,20 mmol de peróxido de lauroilo por kilogramo de producto de polimerización en perlas. Después, la doble camisa se atemperó con agua caliente a 60 °C hasta que la temperatura de los componentes añadidos había subido a 55 °C. Después de 120 min de agitación tras la adición del producto de polimerización en perlas, se manifestó una polimerización del contenido del reactor, lo que

15 fue evidente por un fuerte aumento de la viscosidad, particularmente debido a la formación de componentes tipo gel.

Tabla 2: Comparación de la producción de resina de reacción con cubrición de nitrógeno

Ejemplo	Tiempo hasta la polimerización
Ejemplo Comparativo 2	45 min
Ejemplo Comparativo 3	120 min

20 Al comparar los resultados, es evidente que el tiempo transcurrido hasta la polimerización durante la producción de resina bajo nitrógeno en el Ejemplo Comparativo 3 es significativamente más largo. Sin embargo, resulta que una cantidad mínima de oxígeno es importante durante la producción de la resina de reacción.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de resinas de reacción estables al almacenamiento a base de (met)acrilato, en el que al menos un componente polimérico y un componente monomérico se mezclan entre sí con agitación bajo una fase gaseosa, en el que al menos el 90 % en peso del componente polimérico se disuelve en el componente monomérico, **caracterizado por que** la fase gaseosa presenta un contenido de oxígeno entre 3 y 8 % en vol. y por que el componente polimérico presenta un contenido residual de peróxido de como máximo 0,375 mmol de peróxido por kilogramo antes de la mezcladura con el componente monomérico, en el que el contenido residual de peróxido se determina mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC).
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el contenido residual de peróxido en el componente polimérico antes de la mezcladura es como máximo de 0,25 mmol de peróxido por kilogramo de polímero.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** en el caso de los componentes poliméricos empleados se trata de poli(met)acrilatos.
- 20 4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** en el caso del polímero empleado se trata de un producto de polimerización en suspensión.
- 25 5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el producto de polimerización en suspensión se inició con peróxido de lauroilo durante la producción.
6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** en el caso del componente monomérico se trata de metacrilatos, acrilatos o mezclas de metacrilatos y/o acrilatos.
7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** el componente polimérico y el componente monomérico se mezclan adicionalmente con parafinas, aditivos, estabilizadores, pigmentos, colorantes y/o coadyuvantes.
- 30 8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** la fase gaseosa presenta al menos un 90 % en vol. de nitrógeno.
9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** la fase gaseosa presenta al menos un 12 % en vol. de argón y/o dióxido de carbono.
- 35 10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** el componente polimérico y el componente monomérico contienen como máximo 5 % en peso de grupos acrilato y unidades repetitivas de acrilato referido a la suma de los grupos acrilato y metacrilato.
- 40 11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** durante la mezcladura está presente una composición que contiene
0 % en peso a 30 % en peso de reticulante,
20 % en peso a 85 % en peso de composición monomérica,
0 % en peso a 60 % en peso de (met)acrilatos de uretano,
45 10 % en peso a 40 % en peso de composición polimérica,
0 % en peso a 5 % en peso de aditivos, que contienen uno o más seleccionados de parafinas, aditivos, estabilizadores, pigmentos, colorantes y/o coadyuvantes
y
0 % en peso a 10 % en peso de acelerador.
- 50 12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado por que** en el caso del acelerador se trata de una amina terciaria o de un fosfito orgánico terciario.